

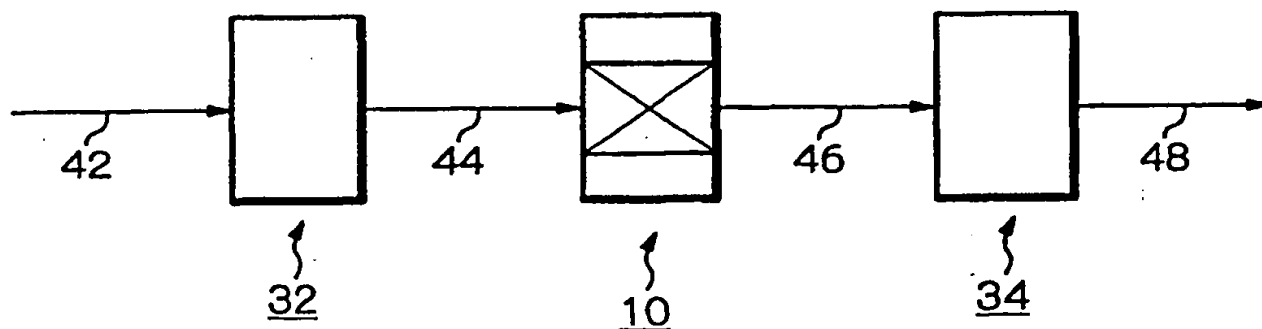
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 B01J 21/06, B01D 53/86</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/09258</p> <p>(43) 国際公開日 2000年2月24日 (24.02.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04224</p> <p>(22) 国際出願日 1999年8月5日 (05.08.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/244356 1998年8月17日 (17.08.98) JP 特願平11/56754 1999年3月4日 (04.03.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 荏原製作所 (EBARA CORPORATION) [JP/JP] 〒144-8510 東京都大田区羽田旭町11番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 森 洋一 (MORI, Yoichi) [JP/JP] 〒253-0045 神奈川県茅ヶ崎市十間坂1-6-18-B202 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 社本一夫, 外 (SHAMOTO, Ichio et al.) 〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (DE, FR, GB)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54) Title: METHOD AND APPARATUS FOR TREATING WASTE GAS CONTAINING FLUOROCHEMICAL

(54) 発明の名称 フッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法及び装置



(57) Abstract

A method and apparatus for decomposing a fluorochemical, e.g.,  $C_2F_6$ , by bringing a waste gas (1) containing the fluorochemical into contact with an aluminum oxide (3), e.g.,  $\gamma$ -alumina, heated at, e.g., 800 to 900 °C.  $H_2$  may be present therein in an amount sufficient for converting the fluorine atoms of the fluorochemical to HF. The fluorochemical can be decomposed to a high degree. The aluminum oxide has a long life, and CO generation is little.

(57)要約

C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>等のフッ素含有化合物を含有する排ガス1を、例えば、800℃～900℃の高温に加熱されているγ-アルミナ等の酸化アルミニウム3と接触させて、フッ素含有化合物を分解する方法及び装置。フッ素含有化合物中のフッ素原子がHFになるのに必要なモル数以上のH<sub>2</sub>が存在していてもよい。フッ素含有化合物の分解率が高く、寿命が長く、COの発生が少ない。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IL	イスラエル	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IN	インド	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IS	アイスランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IT	イタリア	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	KE	ケニア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KR	韓国	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク			RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## フッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法及び装置

## 5 発明の属する技術分野

本発明は、フッ素含有化合物を含む排ガスを処理する方法及び装置に関し、特に、半導体工業で $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $CF_4$ 、 $CHF_3$ 、 $SF_6$ 、 $NF_3$ により半導体製造装置のチャンバー等の内面等をドライクリーニングする工程や半導体デバイス上の各種膜をエッチングする際に排出される $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $CF_4$ 、 $CHF_3$ 、 $SF_6$ 、 $NF_3$ を効率良く分解する処理方法と装置に関する。

## 10 関連技術

半導体工業においては、半導体製造工程の中で多種類の有害ガスが使用され、環境への汚染が懸念されている。化学蒸着（CVD）工程、エッチング工程等からの排ガス中に含まれている $C_2F_6$ は、地球温暖化ガスとしてその除去システムの確率が急務とされている。

例えば、エッチング装置等の半導体デバイスの製造装置を用いて、シリコンウエハ等のドライエッチングを行うときには、 $CF_4$ 、 $CHF_3$ 、 $C_2F_6$ 等のフッ化炭化水素類などが用いられる。そして、エッチング装置からの排ガスには、 $CF_4$ 、 $CHF_3$ 、 $C_2F_6$ 等のフッ化炭化水素類が含まれている。

20 また、半導体デバイスの製造装置のクリーニングの際にフッ素含有化合物を含む排ガスが排出される場合がある。半導体基板に薄膜を形成するときには、半導体デバイス製造装置として化学蒸着装置が用いられる。そして、化学蒸着装置のチャンバーや配管の内面に付着する薄膜を $ClF_3$ ガスでクリーニングする際に、様々なフッ素含有ガスを含む排ガスが化学蒸着装置から排出される。

25 従来から $C_2F_6$ 等のフッ素含有化合物の処理方法として、種々の分解技術や回収技術が提案されている。特に、分解技術としては、触媒加熱分解方式として、次のような化合物、例えば、Pt触媒、ゼオライト系触媒、活性炭、活性アルミナ、アルカリ金属、アルカリ土類金属、金属酸化物などの使用が挙げられるが、いずれも有効な処理方法が見出されていない。

従来技術のうち触媒加熱分解方式では、加熱した触媒に  $C_2F_6$  を通して分解処理する方法であるが、いずれも分解率が低い、処理剤の寿命が短い、副生成物として処理が困難な一酸化炭素 (CO) が発生する、などの難点があった。

そこで、本発明は、従来技術が有する上記問題点を解消し、分解率が高く、長期有効で、しかも一酸化炭素 (CO) の発生が少ない、フッ素含有化合物を含む排ガスの処理方法と装置を提供することを課題とする。

### 発明の概要

本発明の一側面では、フッ素含有化合物を含有する排ガスを、前記フッ素含有化合物を分解するのに十分な高温にて、酸化アルミニウムと接触させて、前記排ガス中のフッ素含有化合物を分解する方法が提供される。

本発明において、前記接触工程が、前記フッ素含有化合物中のフッ素原子が HF になるのに必要なモル数以上の水素ガス ( $H_2$ ) の存在下で行われることが好ましく、前記接触工程が、前記フッ素含有化合物中のフッ素原子が HF になるのに必要なモル数の 1.5 倍以上の水素ガス ( $H_2$ ) の存在下で行われることが更に好ましい。

また、前記接触工程が、前記水素ガスのモル数以上の酸素ガスの存在下で行われることが好ましい。

更に、前記フッ素含有化合物が、炭素原子、硫黄原子又は窒素原子を含み、前記接触工程が、前記炭素原子が  $CO_2$  になるのに必要なモル数以上、前記硫黄原子が  $SO_2$  になるのに必要なモル数以上、又は窒素原子が  $NO_2$  になるのに必要なモル数以上の酸素ガス ( $O_2$ ) の存在下で行われることが好ましい。

更にまた、前記酸化アルミニウムが、 $\gamma$ -アルミナを含むことが好ましい。前記酸化アルミニウムが、粒状であることが好ましい。

また、前記高温が、約  $800^\circ\text{C}$  ~ 約  $900^\circ\text{C}$  の温度範囲であることが好ましい。

更に、前記フッ素含有化合物が、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $CF_4$ 、 $CHF_3$ 、 $SF_6$  又は  $NF_3$  を含むことが好ましい。更にまた、前記排ガスが、半導体デバイス製造装置から排出されたものであることが好ましい。

前記排ガスから前記酸化アルミニウムの触媒毒を除去し、次いで、前記接触工

程を行うことが好ましい。更に、前記排ガスから  $\text{SiF}_4$  を除去し、次いで、前記接触工程を行うことが更に好ましい。

前記接触工程の後に、更に、酸性ガスを除去する工程を有することが好ましい。  
水を用いて酸性ガスを除去することが更に好ましい。

- 5      本発明の他の側面では、酸化アルミニウムを収容する容器と、  
フッ素含有化合物を含有する排ガスを、前記容器に通す通路と、  
を含む、フッ素含有化合物を含む排ガスの処理装置が提供される。

本発明において、前記酸化アルミニウムを、フッ素含有化合物を分解するのに十分な高温に加熱することができる、加熱装置を更に含むことが好ましい。

- 10      また、フッ素含有化合物中のフッ素原子が  $\text{HF}$  になるのに必要なモル数以上の水素ガス ( $\text{H}_2$ ) を供給するための供給装置を更に含むことが好ましい。

更に、酸化剤を供給するための供給装置を更に含むことが好ましい。

- 更にまた、前記フッ素含有化合物が、炭素原子、硫黄原子又は窒素原子を含み、  
前記酸化剤は、前記炭素原子が  $\text{CO}_2$  になるのに必要なモル数以上、前記硫黄原子  
15      子が  $\text{SO}_2$  になるのに必要なモル数以上、又は窒素原子が  $\text{NO}_2$  になるのに必要な  
モル数以上の  $\text{O}_2$  を供給するための供給装置を更に含む、ことが好ましい。

前記酸化アルミニウムが、 $\gamma$ -アルミナを含むことが好ましく、前記酸化アルミニウムが、粒状であることが更に好ましい。

- 前記通路が、半導体デバイス製造装置の排出口に連結されていることが好まし  
20      い。

前記容器が、充填塔であることが好ましい。

また、前記容器の上流に、排ガスから前記酸化アルミニウムの触媒毒を除去する前処理装置を更に有することが好ましい。前記容器の上流に、排ガスから  $\text{SiF}_4$  を除去する前処理装置を更に有することが好ましい。

- 25      更に、前記容器の下流に、酸性ガスを除去する後処理装置を有することが好ましい。  
更にまた、前記後処理装置が、水を用いて酸性ガスを除去することが好ましい。

また、本発明の他の側面では、チャンバー内にて、半導体デバイスの前駆体を、フッ素含有化合物を含むエッチングガス又はそのプラズマでエッチングする工程

と；

フッ素含有化合物を含有する排ガスを前記チャンバーから排出する工程と；

前記排ガスを、前記フッ素含有化合物を分解するのに十分な高温にて、酸化アルミニウムと接触させて、前記排ガス中のフッ素含有化合物を分解する工程と；

5   を含む、半導体デバイスの製造方法が提供される。

また、前記接触工程が、前記フッ素含有化合物中のフッ素原子がHFになるのに必要なモル数以上の水素ガス ( $H_2$ ) の存在下で行われることが好ましい。

更に、本発明の他の側面では、化学蒸着装置のチャンバー内において、薄膜形成ガスを半導体デバイスの前駆体に化学蒸着させて薄膜を形成する工程と、

10   得られた半導体デバイスを前記チャンバーから取り出す工程と、

前記化学蒸着装置の前記チャンバーを、フッ素含有化合物を含むクリーニングガスでクリーニングする工程と、

フッ素含有化合物を含む、前記クリーニング工程の排ガスを、前記フッ素含有化合物を分解するのに十分な高温にて、酸化アルミニウムと接触させて、前記排  
15   ガス中のフッ素含有化合物を分解する工程と；

を含む、半導体デバイスの製造方法が提供される。

また、前記接触工程が、前記フッ素含有化合物中のフッ素原子がHFになるのに必要なモル数以上の水素ガス ( $H_2$ ) の存在下で行われることが好ましい。

## 20   図面の簡単な説明

図1は、本発明の一実施態様の装置の説明図である。

図2は、本発明の他の実施態様の装置の説明図である。

図3は、本発明の他の実施態様の装置の説明図である。

図4は、本発明の他の実施態様の装置の説明断面図である。

25   図5は、エッチング装置の一実施態様の説明図である。

図6は、エッチング装置の他の実施態様の説明図である。

図7は、本発明の他の実施態様の装置の説明図である。

## 発明の好ましい実施の形態

本発明の一側面では、 $\gamma$ -アルミナなどの酸化アルミニウムを触媒として、フ

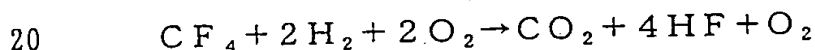
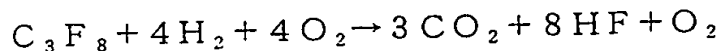
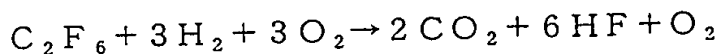
フッ素含有化合物を高温にて分解する。例えば、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $CF_4$ 等のペルフルオロカーボン分解することができるし、 $CHF_3$ などの有機フッ素化合物、 $SF_6$ 、 $NF_3$ などの無機フッ素化合物も分解することができる。即ち、フッ素含有化合物中のフッ素-炭素結合、フッ素-硫黄結合、フッ素-窒素結合などを切断することができる。

フッ素含有化合物には、 $C_2Cl_3F_3$ 、 $C_2Cl_2F_4$ 、 $C_2ClF_5$ などのクロロフルオロカーボンも含まれ、このようなクロロフルオロカーボンも分解することができる。もっとも、フッ素含有化合物は、塩素原子を含まないことが好ましく、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子の何れも含まないことが好ましい。

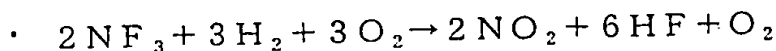
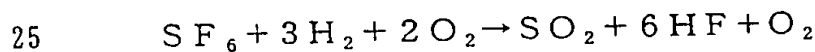
10 本発明の一実施態様では、排ガス中に $H_2$ ガス、特に、 $H_2$ ガスと $O_2$ ガスとを添加することにより、フッ素含有化合物の格段に分解効率が上昇する。 $H_2$ ガスを用いることにより、フッ素含有化合物を $HF$ に分解することができる。

以下、 $H_2$ ガスと $O_2$ ガスとを共に添加する実施態様を主に説明する。

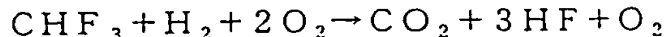
15  $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $CF_4$ 等のフッ素含有化合物は、十分な水素ガス及び酸素ガスの存在下、高温に加熱した $\gamma$ -アルミナに接触させると、次の反応式にしたがい、 $CO_2$ と $HF$ に分解される。



また、 $SF_6$ 、 $NF_3$ に対し、酸素過剰の酸化性雰囲気下で同様の反応をさせると、下記の反応が起きて、分解する。

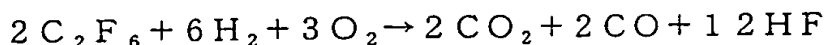


また、 $CHF_3$ に対し、酸素過剰の酸化性雰囲気下で同様の反応をさせると、下記の反応が起きて、分解する。



上記に鑑み、本発明の一実施態様では、フッ素含有化合物中のフッ素原子がH  
5 Fになるのに必要なモル数以上の水素ガス ( $\text{H}_2$ ) の存在下で、フッ素含有化合物を酸化アルミニウムに接触させる。フッ素含有化合物が、例えば  $\text{CHF}_3$  ようにH原子を含む場合には、フッ素含有化合物中の水素原子と、添加する水素ガス ( $\text{H}_2$ ) の水素原子との和が、フッ素含有化合物中のフッ素原子のモル数以上になるように、水素ガスを添加すればよい。接触工程が、フッ素含有化合物中のフ  
10 ッ素原子がHFになるのに必要なモル数の1.5倍以上の水素ガス ( $\text{H}_2$ ) の存在下で行われることが更に好ましい。

もっとも、フッ素含有化合物中のフッ素原子と反応するのには、十分な量の  $\text{H}_2$  が存在している場合であっても、 $\text{O}_2$  の添加量が炭素原子のモル数以下の場合には、次式により、例えば、 $\text{C}_2\text{F}_6$  は  $\text{CO}_2$ 、HF に分解されるだけでなく、CO  
15 が多量に生成する。



以上に鑑み、本発明の一実施態様では、フッ素含有化合物中の炭素原子がCO  
20  $_2$  になるのに必要なモル数以上、フッ素含有化合物中の硫黄原子が  $\text{SO}_2$  になるのに必要なモル数以上、又はフッ素含有化合物中の窒素原子が  $\text{NO}_2$  になるのに必要なモル数以上の  $\text{O}_2$  の存在下で分解することが好ましく、このモル数の1.5倍以上の  $\text{O}_2$  の存在下で分解することが更に好ましい。

酸化アルミニウムとしては、 $\gamma$ -アルミナ、 $\delta$ -アルミナ、 $\theta$ -アルミナなど  
25 を用いることができ、 $\gamma$ -アルミナが好ましい。酸化アルミニウムには、微量のケイ素、ボロン；鉄、クロム、銅、ニッケル、パラジウム、白金等の遷移金属が含まれていても良い。また、酸化アルミニウムの表面がコーティング等で処理されていてもよい。

酸化アルミニウムの形状は、特に限定するものではなく、粒状、粉末状、ハニ



カム状であってもよい。粒状又は粉末状のときには、球状であることが、取り扱い上好ましい。

酸化アルミニウムの粒度は、排ガスを通させた時に、通気抵抗が上昇しない範囲であり、かつ、接触面積を大きくとるために細かい方がよく、例えば、0.

5 8 mm～2. 6 mmが望ましい。

アルミナの比表面積は、 $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $120 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが更に好ましい。

酸化アルミニウムの温度は、触媒活性が得られる高温であればよい。温度はフッ素含有化合物にも依存するが、例えば、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、  
10  $\text{SF}_6$ 又は $\text{NF}_3$ の場合には、 $800^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。フッ素原子が塩素原子に置換されたクロロフルオロ化合物では、塩素原子の数が増加するに従って、反応温度は低くても良くなる。

本発明の実施態様の装置を図1～図3に示す。図1は、排ガス1中に $\text{H}_2$ と $\text{O}_2$ を別々に導入している。図2は、排ガス1中に $\text{H}_2$ と $\text{O}_2$ を同時に導入している。  
15 図3では、充填カラム2中に排ガス1、 $\text{H}_2$ と $\text{O}_2$ を別々に導入している。図中、3は $\gamma$ -アルミナ、4はヒーターを示す。

このように、 $\text{H}_2$ を排ガスに添加し、次いで、 $\text{O}_2$ を排ガスに添加してもよい。あるいは、 $\text{H}_2$ と $\text{O}_2$ とを排ガスに添加してもよい。更に、充填塔2に排ガス、 $\text{H}_2$ 及び $\text{O}_2$ を一度に入れて、充填塔2の内部で排ガスと、 $\text{H}_2$ 及び $\text{O}_2$ を混合しても  
20 よい。

$\text{H}_2$ を供給するための供給装置は、例えば、水素ガスを貯蔵する高圧シリンダと一と、供給する水素ガスの圧力及び流量を制御するレギュレーターとを含む。  
 $\text{O}_2$ を供給するための供給装置は、例えば、酸素ガスを貯蔵する高圧シリンダと、供給する水素ガスの圧力及び流量を制御するレギュレーターとを含む。

25 図1、図2及び図3では、 $\text{H}_2$ ガス、 $\text{O}_2$ ガスを含む混合ガス及び排ガスは、下向流で充填塔2に導入されている。しかし、下向流ではなく、上向流であってもよい。

充填塔2を通った後の排ガス中には、 $\text{HF}$ が含まれるため、既設の水スクラバー塔に通ガスするなどして、 $\text{HF}$ を除去した上で大気に放出する。また、一酸化

炭素（ＣＯ）を必要に応じて、酸化触媒等により分解除去する。

図４に、本発明の装置の一実施態様を示す。装置には、フッ素含有化合物を含む排ガスを容器１０に導入するための通路１６が容器１０の頂部１０ａに連結され、処理ガスを容器１０から排出するための通路１８が容器１０の底部１０ｂに連結されている。通路１６は、例えば、半導体デバイス製造装置の排出口に連結されている。

容器１０は、下部に設けられた支持床１１と、支持床１１に支持されている酸化アルミニウム１２と、酸化アルミニウム１２の上方の第１の空隙部１３と、酸化アルミニウム１２の下方の第２の空隙部１４と、を含む。上記支持床１１は、排ガスを通過させるが酸化アルミニウム１２を通過させない程度の大きさの多数の小さな孔を有する。支持床は、例えば、ステンレス鋼から構成される板状部材である。空隙部１３及び第２の空隙部１４は、通路１６から供給された排ガス又は混合ガスが上記酸化アルミニウム１２に常に所望の速度で流れるために十分な大きさである。

図４の実施態様とは異なって、通路１８から排ガスを導入し、通路１６から処理ガスを排出してもよい。

容器１０の外側には、酸化アルミニウム１２を加熱することができる、加熱装置２０が設けられている。加熱装置４０には、特に制限がない。電気ヒーターであってもよいし、熱媒体で加熱してもよいし、充填塔２の外側をバーナを照射して加熱してもよい。

半導体デバイスの製造装置としては、エッチング装置、化学蒸着（ＣＶＤ）装置が挙げられる。半導体デバイスの製造装置から発生した排ガスには、半導体デバイスの製造プロセスで発生した排ガス、半導体デバイスの製造後における製造装置のクリーニングで発生した排ガスが含まれる。

半導体デバイスは、制限がなく、ダイオード、トランジスタ、サイリスタ、ＲＯＭ、ＲＡＭ等のメモリ、ＣＰＵ等が含まれる。

半導体デバイスの前駆体としては、半導体からなる基板、その基板に薄膜を積層した前駆体が挙げられる。基板の半導体には、シリコン等のＩＶ属元素；ＩＩ－Ｉ－Ｖ化合物半導体、ＩＩ－ＶＩ化合物半導体等の化合物半導体等が含まれる。

半導体デバイスの前駆体をエッチングガス又はそのプラズマでエッチングする際には、排ガスが排出される。半導体デバイスの製造方法におけるエッチング工程については、例えば、特公昭56-14151号公報、特公昭57-45310号公報に記載されている。特公昭56-14151号公報、特公昭57-45310号公報の開示の全てが、本願明細書に援用される。また、Jacqueline I. Kroschwitz, Mary Howe-Grant 編「カーク・オスマー(Kirk-Othmer)化学技術辞典」(Encyclopedia of Chemical Technology)、第4版、第21巻、720～816頁、ジョン・ウィリー&サンズ(John Wiley & Sons, Inc.)、1997年には、半導体の製造方法、半導体デバイスについて記載されている。この記載の全てが本願明細書に援用される。更に、M. S. Tyagi 著、「半導体物質及びデバイス入門」(Introduction to Semiconductor Materials and Devices)、ジョン・ウィリー&サンズ(John Wiley & Sons, Inc.)、1991年、299～562頁には、半導体デバイスについて記載されており、その記載は本願明細書に援用される。更に、「半導体物質及びデバイス入門」563～612頁には、半導体デバイスの製造方法が記載されており、その記載も本願明細書に援用される。

エッチングには、エッチングガスの物理的衝撃によりエッチングするスパッタエッチング、エッチングガスの物理的衝撃及びエッチングガスとの化学反応の相乗効果でエッチングする反応性イオンエッチング、エッチングガスの物理的衝撃を実質的に伴うことなく、エッチングガスとの化学反応でエッチングするプラズマエッチングが含まれる。

スパッタエッチングでは、エッチングガスとして、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 等のフッ化炭化水素類が好適に用いられる。反応性イオンエッチング及びプラズマエッチングでは、エッチングガスとして、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{Cl}_2$ 等が好適に用いられる。

図5は、エッチング装置の一実施態様の説明図である。エッチング装置は、真空チャンバー50と、真空チャンバー50の内部に配置される電極52とを有する。電極52は、高周波電圧58に接続されている。電極52に半導体デバイスの前駆体62、例えば、半導体ウェハが置かれる。エッチングガス64を真空チャンバー50内に流通させつつ、電極52に高周波電圧を印加することにより、

半導体デバイスの前駆体 6 2 に対してスパッタエッチング又は反応性イオンエッチングを行う。この場合には、エッチングガス 6 4 の種類によって、スパッタエッチングか反応性イオンエッチングかが定まる。そして、排ガス 6 6 が真空チャンバーから排出され、排ガス処理装置に導入される。

- 5 図 5 では、一つの電極が用いられた。しかし、図 6 に示すように、一対の電極 5 4、5 6 が用いられても良い。図 6 で、エッチングガス 6 4 を真空チャンバー 5 0 内に流通させつつ、電極 5 4 及び電極 5 6 に高周波電圧 5 8 を印加することにより、電極 5 4 上に置かれた半導体デバイスの前駆体 6 2 に対してスパッタエッチング又は反応性イオンエッチングを行う。そして、排ガス 6 6 が真空チャン  
10 バーから排出され、排ガス処理装置に導入される。

- 図 7 は、本発明の他の実施態様の説明図である。半導体デバイス製造装置等から排出された、フッ素含有化合物を含む排ガスは、流路 4 2 を介して、フッ素含有無機化合物などを除去するための前処理装置 3 2 に導かれる。そして、排ガスは、流路 4 4 を介して、酸化アルミニウムを含む充填塔 1 0 に導かれる。次いで、  
15 流路 4 6 を介して、HF などの酸性ガスを除去するための後処理装置 3 4 に導かれ、流路 4 8 より排出される。充填塔 1 0 としては、例えば、図 4 に示されたものをを用いることができる。

前処理装置としては、例えば、ゼオライト等の固形薬剤を充填した乾式装置、又は、薬液を用いた湿式装置が挙げられる。

- 20 半導体デバイス製造装置等から排出された排ガスには、テトラフルオロ炭素 ( $\text{CF}_4$ ) とともに、テトラフルオロケイ素 ( $\text{SiF}_4$ )、酸素ガス ( $\text{O}_2$ ) が含まれていることがある。そして、テトラフルオロケイ素 ( $\text{SiF}_4$ ) 及び酸素ガス ( $\text{O}_2$ ) は、互いに反応して、固体の酸化シリコン ( $\text{SiO}_2$ ) が生成する。即ち、テトラフルオロ炭素 ( $\text{CF}_4$ ) とともに、テトラフルオロケイ素 ( $\text{SiF}_4$ )、酸素ガス ( $\text{O}_2$ ) が含まれている排ガスを、酸化アルミニウムに接触させた場合には、  
25 酸化アルミニウムの表面に固体状の酸化シリコン ( $\text{SiO}_2$ ) が形成し、酸化アルミニウムがフッ素含有化合物を分解する能力が低下することがあった。

そこで、排ガスを酸化アルミニウムに接触させる前に、前処理装置で排ガス中の  $\text{SiF}_4$  等の触媒毒を予め分解、除去することが好ましい。例えば、排ガスを、

ゼオライト等の固形薬剤を充填した充填塔を通過させることにより、 $\text{SiF}_4$ を分解、除去することができる。

- あるいは、 $\text{HF}$ 等のフッ素含有化合物については、排ガスに水、好ましくは、アルカリ性の薬液を噴霧することにより、あるいは、排ガスを水中、好ましくは、
- 5 アルカリ性の薬液中に導いてバブリングすることにより、除去することができる。

前処理装置 32 として用いることができる装置は、例えば、特願平 10-168572 号、「無機ハロゲン化ガスを含有する排ガスの処理方法」に記載されている。この出願の全ての開示は、本出願に援用される。

- 充填塔 10 中の酸化アルミニウムは、フッ素含有化合物、特に、フッ素含有有機化合物をフッ化水素 ( $\text{HF}$ ) に分解する。従って、充填塔 10 から排出される排ガスには、多量のフッ化水素が含有することになる。そこで、後処理装置で、 $\text{HF}$ を除去することが好ましい。
- 10

- $\text{HF}$ などの酸性ガスを除去するための後処理装置としては、例えば、陰イオン交換樹脂を充填した充填塔等の乾式装置、又は、水を用いた湿式装置が挙げられる。湿式装置としては、水、好ましくは、アルカリ性の薬液を排ガスに噴霧する噴霧装置、排ガスを水中、好ましくは、アルカリ性の薬液中に導いて、バブリングする装置が挙げられる。
- 15

- 前処理装置及び後処理装置の噴霧装置及びバブリング装置については、例えば、WO 99/24151 及び WO 99/20374 に記載されている。これらの国際公開の全ての開示は、本願に援用される。
- 20

### 実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。

### 参考例 1～4

- 25 径 25 mm の石英製カラムを用い、これに層高 100 mm となるように処理剤を充填した。

これをセラミック電気管状炉に装着し、処理剤層を 700℃ に加熱したところに、 $\text{N}_2$  ガスで希釈した  $\text{C}_2\text{F}_6$  の単独ガスを通ガスした。ガス流量は 40.8 sccm で、SV は 500  $\text{hr}^{-1}$  とした。 $\text{C}_2\text{F}_6$  の入口ガス濃度は、1% に調整した。

処理性能をみるため、出口ガスを適宜分析し、 $C_2F_6$ の除去率が90%以下に下がった時点で通ガスを停止し、それまでの通ガス量から $C_2F_6$ の処理量を求めた。 $C_2F_6$ の分析方法は、TCD検出器付ガスクロマトグラフ装置によった。

- 5 処理剤はいずれも水澤化学製の市販品を用いた。参考例1では、 $\gamma$ -アルミナ（ネオビードGB-26）、参考例2では、HYゼオライト（ミズカシーブスY-520）、参考例3では、Hモルデナイト（Hモルデナイト）、参考例4では、H-ZSM-5ゼオライト（ミズカシーブスEX-122-H）を用いた。何れの参考例でも、処理剤の形状は粒状であり、粒径は、それぞれ2.6mm、1mm、1mm、1.5mmとした。結果を表1に示す。

表1

	処理剤	$C_2F_6$ の処理量 (リットル/リットル)
参考例1	$\gamma$ -アルミナ	8.0
参考例2	HYゼオライト	0.1
参考例3	Hモルデナイト	2.5
参考例4	H-ZSM-5ゼオライト	1.3

- 10 Hゼオライトである参考例2～4よりも、参考例1の $\gamma$ -アルミナが最も性能が高かった。

#### 実施例1、比較例1～比較例3

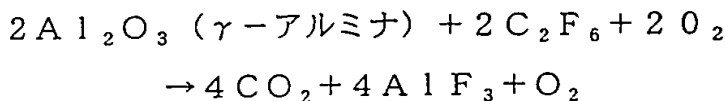
- 15 先の参考例と同じ試験装置を用い、処理剤として $\gamma$ -アルミナのみ充填した。充填量や粒径は同じとし、 $N_2$ ガスで希釈した $C_2F_6$ に、添加ガスとして $O_2$ 、 $H_2$ を任意の割合で混合させた。実施例1では、 $H_2$ の添加量を $C_2F_6$ のフッ素原子量に対してH原子量が当原子比になるようにし、 $O_2$ の添加量は、導入する $H_2$ に対して等モル以上とした。

- 20 比較例1及び2は、それぞれ、添加ガスとして $O_2$ 単独及び $H_2$ 単独とした。また比較例3では、 $O_2$ と $H_2$ を添加するものの、 $H_2$ の添加量を $O_2$ よりも過剰にした。処理温度はいずれも800℃とした。入口ガスや出口ガスの $C_2F_6$ 、 $O_2$ 、 $H_2$ 、CO、 $CO_2$ の分析方法は、TCD検知器付ガスクロマトグラフ装置で定量

した。処理性能をみるため、出口ガスを適宜分析し、 $C_2F_6$ の除去率が95%以下に下がった時点で通ガスを停止し、それまでの通ガス量から $C_2F_6$ の処理量を求めた。

結果を表2に示す。出口ガスの各成分の濃度は、 $C_2F_6$ の除去率が95%の時の値を記す。

比較例1では、 $H_2$ を添加していないが、その場合の反応は次のようになる。



このように、触媒の $\gamma$ -アルミナが、 $AlF_3$ に変化するため触媒活性が劣化して、ライフが短くなる。この反応は、 $H_2$ の添加量が、 $C_2F_6$ のフッ素原子量より少ない場合も生じ、触媒の $\gamma$ -アルミナが転化して、触媒活性が低下する。

一方、 $H_2$ を等量以上添加していると、 $C_2F_6$ 中のフッ素原子は $HF$ となり、 $AlF_3$ は生成せず、触媒の $\gamma$ -アルミナは反応せず、触媒活性の低下はない。

実施例1では、先の $H_2$ と $O_2$ の混合割合にすることにより、一酸化炭素( $CO$ )の生成量が抑えられるとともに、 $C_2F_6$ の処理量は117リットル/リットルと飛躍的に延びた。一方、比較例1の $O_2$ 単独では、一酸化炭素( $CO$ )の発生は抑えられるものの、ライフが短かった。また、比較例2、3の様に、 $H_2$ 単独もしくは $H_2$ を $O_2$ より過剰に導入すると、一酸化炭素( $CO$ )が大量に発生する上に、処理量も少なかった。

#### 実施例2、3、比較例4

先の実施例と同じ試験装置や $\gamma$ -アルミナを用い、粒径は0.8mmとし、同じ充填量にしたところに、 $N_2$ ガスで希釈した $C_2F_6$ に、添加ガスとして $H_2$ や $O_2$ を添加した。即ち、 $C_2F_6$ のフッ素原子に対して水素原子が等原子比となる $H_2$ 量と、導入する水素ガスの等モル以上の $O_2$ ガスとした。実施例2、3では処理剤層温度をそれぞれ、800℃、900℃とした。比較例4では、温度を700℃に下げた。

入口ガスや出口ガスの各成分の分析方法は、ガスクロマトグラフによった。

$C_2F_6$ の処理量は、出口ガスの $C_2F_6$ を適宜分析し、 $C_2F_6$ の除去率が95%以下に下がった時点での通ガス量から求めた。

結果を表2に示す。出口ガスの各成分の濃度は、 $C_2F_6$ の除去率が95%の時の値を示す。

- 5 実施例2、3では、温度を800℃、900℃で $C_2F_6$ を処理したが、いずれも一酸化炭素(CO)の発生は少なく、処理量も高くなっていた。比較例4では、処理温度を700℃に下げたところ、 $C_2F_6$ の分解能が著しく低くなっていた。

表2

	処理剤	処理剤 層温度	総流入 ガス量	入口ガス濃度			出口ガス濃度			$C_2F_6$ 処理量
				$C_2F_6$	$O_2$	$H_2$	$C_2F_6$	CO	$CO_2$	
		(℃)	(sccm)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(l/l)
実施例1	γ-アルミナ	800	413	1.13	5.2	3.5	630	140	15800	117
比較例1	γ-アルミナ	800	418	1.32	3.5	0	690	190	17700	6.8
比較例2	γ-アルミナ	800	400	1.45	0	7.6	770	10000	5000	7.1
比較例3	γ-アルミナ	800	418	1.41	3.4	7.4	800	9300	9200	11
実施例2	γ-アルミナ	800	408	1.16	5.7	3.6	580	90	23200	120
実施例3	γ-アルミナ	900	408	1.18	5.6	3.5	590	70	23600	100
比較例4	γ-アルミナ	700	408	1.16	5.8	3.5	580	1500	16300	5.8

#### 実施例4、5、比較例5

- 10 先の実施例1と同じ試験装置やγ-アルミナを用い、粒径は0.8mmとし、  
同じ充填量にしたところに、 $N_2$ ガスで希釈した $C_3F_8$ に、添加ガスとして $H_2$   
や $O_2$ を添加した。 $C_3F_8$ のフッ素原子に対して水素原子が等原子比になる $H_2$   
量と、導入する $H_2$ 量の等モル以上の $O_2$ を添加した。実施例4、5では処理剤層  
温度をそれぞれ800℃、900℃とした。比較例5では温度を700℃にした。  
15 入口ガスや出口ガスの各成分の分析方法はガスクロマトグラフ法とした。 $C_3F_8$   
の処理量は、出口ガスの $C_3F_8$ を適宜分析し、 $C_3F_8$ の除去率が95%以下に下  
がった時点での通ガス量から求めた。

結果を表3に示す。出口ガスの各成分の濃度は、 $C_3F_8$ の除去率が95%の時の値を示す。



$C_3F_8$ に対しても本処理法で高い性能が得られることがわかった。

#### 比較例 6 ～ 10

表 1 や表 2 で使用した試験装置や処理剤を用い、充填量や粒径は同じとし、

- 5  $N_2$  ガスで希釈した  $C_3F_8$  に、添加ガスとして  $O_2$ 、 $H_2$  を任意の割合で混合させた。

比較例 6 ～ 8 は  $\gamma$ -アルミナを使用し、比較例 9、10 では、それぞれ  $\gamma$ -アルミナの次に性能が良かった H モルデナイト、H-ZSM-5 ゼオライトとした。

比較例 6、7 では、それぞれ添加ガスとして  $O_2$  単独、 $H_2$  単独とした。また、

- 10 比較例 8 では、 $H_2$  の添加量を  $O_2$  より過剰とした。さらに、比較例 9、10 では、 $H_2$  と  $O_2$  の添加量として、 $C_3F_8$  のフッ素原子量に対して H 原子量が等原子比となる  $H_2$  量とし、 $O_2$  は導入する H 量の等モル以上とした。

処理剤温度は  $800^\circ\text{C}$  とした。入口ガスや出口ガスの各成分の分析方法は、ガスクロマトグラフ法とした。 $C_3F_8$  の処理量は、出口ガスの  $C_3F_8$  を適宜分析し、

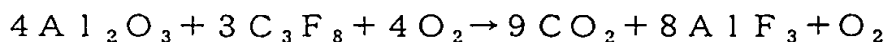
- 15  $C_3F_8$  の除去率が 95% 以下に下がった時点で通ガス量から求めた。

結果を表 3 に示す。出口ガスの各成分の濃度は、 $C_3F_8$  の除去率が 95% の時の値を示す。

$C_3F_8$  を  $\gamma$ -アルミナで分解しても、 $O_2$  単独、 $H_2$  単独ならびに  $H_2$  を  $O_2$  より過剰に添加した場合、高い処理量は得られなかった。また、 $H_2$  と  $O_2$  の添加量を最適な割合に混合しても、 $\gamma$ -アルミナ以外の H モルデナイト、H-ZSM-5 ゼオライト等の H 型ゼオライトでの処理性能は低かった。

20

比較例 6 では、下式により  $\gamma$ -アルミナが  $AlF_3$  と変化して劣化する。



25

$\gamma$ -アルミナが劣化すると触媒活性が劣化してライフが短くなる。

一方、 $H_2$  をその原子量が  $C_3F_8$  のフッ素原子量以上になるように添加すると、 $C_3F_8$  中のフッ素原子は HF となり、 $AlF_3$  は生成せず、 $\gamma$ -アルミナの触媒活性の低下はない。

表 3

	処理剤	処理剤 層温度 (℃)	総流入 ガス量 (sccm)	入口ガス濃度			出口ガス濃度			C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 処理量 (l/l)
				C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	
				(%)	(%)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	
実施例 4	γ-アルミナ	800	408	1.14	5.6	4.6	570	90	34100	110
実施例 5	γ-アルミナ	900	408	1.15	5.6	4.6	580	65	34300	95
比較例 5	γ-アルミナ	700	408	1.14	5.7	4.6	270	2600	23700	5.0
比較例 6	γ-アルミナ	800	408	1.14	5.6	0	570	180	26100	6.4
比較例 7	γ-アルミナ	800	408	1.15	0	7.5	580	11500	11000	7.0
比較例 8	γ-アルミナ	800	408	1.14	3.8	7.6	570	11000	13500	11
比較例 9	H モルテン ナイト	800	408	1.15	5.6	4.6	580	20000	15000	6.5
比較例 10	H-ZSM- 5 ゼライト	800	408	1.14	5.6	4.6	570	1500	13500	4.3

## 実施例 6、7、比較例 11

実施例 1 と同じ試験装置を用いた。γ-アルミナの粒径は 0.8 mm として、同じ充填量にした。そして、N<sub>2</sub> ガスで希釈した CF<sub>4</sub> に、添加ガスとして H<sub>2</sub> や O<sub>2</sub> を添加した。即ち、CF<sub>4</sub> の F 原子に対して H 原子が等原子比になる量の H<sub>2</sub> と、H<sub>2</sub> ガスの等モル以上の O<sub>2</sub> ガスとを添加した。実施例 6、7 では処理剤層の温度をそれぞれ 800℃、900℃ とした。比較例 11 では温度を 700℃ にした。入口ガスや出口ガスの各成分の分析方法はガスクロマトグラフ法とした。CF<sub>4</sub> の処理量は、出口ガスの CF<sub>4</sub> を適宜分析し、CF<sub>4</sub> の除去率が 95% 以下に下がった時点での通ガス量から求めた。

- 5 結果を表 4 に示す。出口ガスの各成分の濃度は、CF<sub>4</sub> の除去率が 95% の時の値を示す。

CF<sub>4</sub> に対しても本処理法で高い性能が得られることがわかった。

## 比較例 12～16

- 15 表 1 や表 2 で使用した試験装置や処理剤を用い、充填量や粒径は同じとし、N

、ガスで希釈したCF<sub>4</sub>に、任意の割合のO<sub>2</sub>ガス及びH<sub>2</sub>ガスを混合させた。

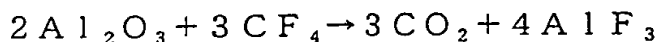
比較例12～14はγ-アルミナを使用し、比較例15、16では、それぞれγ-アルミナの次に性能が良かったHモルデナイト、H-ZSM-5ゼオライトを使用した。比較例12、13では、それぞれ添加ガスとしてO<sub>2</sub>単独、H<sub>2</sub>単独とした。また、比較例14では、H<sub>2</sub>の添加量をO<sub>2</sub>より過剰とした。さらに、比較例15、16では、CF<sub>4</sub>のフッ素原子量に対してH原子量が等原子比となる量のH<sub>2</sub>を添加し、導入するH<sub>2</sub>ガスの等モル以上のO<sub>2</sub>ガスを添加した。

処理剤温度は800℃とした。入口ガスや出口ガスの各成分の分析方法は、ガスクロマトグラフ法とした。CF<sub>4</sub>の処理量は、出口ガスのCF<sub>4</sub>を適宜分析し、CF<sub>4</sub>の除去率が95%以下に下がった時点で通ガス量から求めた。

結果を表4に示す。出口ガスの各成分の濃度は、CF<sub>4</sub>の除去率が95%の時の値を示す。

γ-アルミナを用いてCF<sub>4</sub>を分解する場合には、添加ガスがO<sub>2</sub>単独のとき（比較例12）、H<sub>2</sub>単独のとき（比較例13）、ならびにH<sub>2</sub>をO<sub>2</sub>より過剰に添加したとき（比較例14）、高い処理量は得られなかった。また、H<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の添加量を最適な割合に混合しても、γ-アルミナ以外のHモルデナイト（比較例15）、H-ZSM-5ゼオライト（比較例16）等のH型ゼオライトでの処理性能は低かった。

比較例12では、下式によりγ-アルミナがAlF<sub>3</sub>と変化して劣化する。



そして、γ-アルミナが劣化すると触媒活性が劣化してライフが短くなる。

一方、H<sub>2</sub>をCF<sub>4</sub>のフッ素原子の量以上になるように添加すると、CF<sub>4</sub>中のフッ素原子はHFとなり、AlF<sub>3</sub>は生成せず、γ-アルミナの触媒活性の低下はない。

表4

	処理剤	処理剤 層温度	総流入 ガス量	入口ガス濃度			出口ガス濃度			CF <sub>4</sub> 処理量
				CF <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CF <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
		(℃)	(sccm)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(l/l)
実施例 6	γ-アルミナ	800	408	1.02	3.0	2.1	510	5	9690	52
実施例 7	γ-アルミナ	900	408	1.01	3.0	2.1	510	5	9590	47
比較例 11	γ-アルミナ	700	408	1.02	3.0	2.1	510	1000	8690	3.9
比較例 12	γ-アルミナ	800	408	1.02	3.0	0	510	100	9590	4.5
比較例 13	γ-アルミナ	800	408	1.03	0	4.2	500	4900	4900	4.9
比較例 14	γ-アルミナ	800	408	1.02	3.0	4.2	500	4700	4900	5.8
比較例 15	H モルデ ナイト	800	408	1.02	3.0	2.1	510	5100	4600	2.1
比較例 16	H-ZSM- 5 セオライト	800	408	1.03	3.0	2.1	510	1000	8700	1.7

### 実施例 8

γ-アルミナとしてネオビード GB-08 (水澤化学製、主成分 γ-アルミナ) を用いて CF<sub>4</sub> 処理試験を行った。

実施例 1 と同じ試験装置を用い、次の条件で CF<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> を通ガスした。

- 5 出口ガスを適宜分析し、CF<sub>4</sub> の処理性能を調べた。実験条件を次に示す。

まず、下記の濃度の CF<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 及び O<sub>2</sub> を添加した窒素ガスを、1～2 時間、連続して通ガスした。その後、約 1 時間の間、下記の濃度の H<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> を添加した窒素ガスを導入し、処理剤内に残留する F を、HF として排出させるようにした。

- 10 そして、再び、下記の濃度の CF<sub>4</sub>、H<sub>2</sub> 及び O<sub>2</sub> を添加した窒素ガスを、1～2 時間、連続して通ガスし、このサイクルを繰り返した。

(実験条件)

①流入濃度： CF<sub>4</sub> 1%

H<sub>2</sub> 3.0%

O<sub>2</sub> 5.7%

- 15 導入する H<sub>2</sub> 量は、CF<sub>4</sub> の F 量と当量 (2%) 以上とし、O<sub>2</sub> は H<sub>2</sub> より過剰とした。

②総ガス流量：408 sccm

- ③充填量 : 49 ml (25 mm  $\phi$   $\times$  100 mm h)
- ④SV : 500 hr<sup>-1</sup> (15 Lカラムで125 L/min相当)
- ⑤処理剤 : ネオビードGB-08 (水澤化学製、主成分 $\gamma$ -アルミナ)
- ⑥ヒーター制御温度 : 900℃

5

## (試験結果)

結果を表5に示す。これより次のことがいえる。

①380 minの間CF<sub>4</sub>を100%分解除去することができた。

②その後徐々に除去率は低下するものの、720 min後において80%の除去率が得られていた。

10

③副成分ガスとしてCO、CO<sub>2</sub>、HF、H<sub>2</sub>、SiF<sub>4</sub>が存在し、このうちCO、H<sub>2</sub>は数ppmレベルであった。

④CO<sub>2</sub>はCF<sub>4</sub>の炭素原子とほぼ当量生成しており、CF<sub>4</sub>は完全に分解されていた。

表5 CF<sub>4</sub>の処理試験結果

処理時間 (min)	出口ガス								CF <sub>4</sub> の 除去率 (%)
	CF <sub>4</sub> (ppm)	CO (ppm)	CO <sub>2</sub> (%)	HF (ppm)	H <sub>2</sub> (ppm)	O <sub>2</sub> (%)	total-F (mg/m <sup>3</sup> )	total-Si (mg/m <sup>3</sup> )	
0~5	<1	<2	1.03	<1	<2	4.3	<1	<1	100
5~10	<1	<2	0.91	<1	<2	4.4	<1	<1	100
10~15	<1	<2	1.01	<1	<2	4.3	<1	<1	100
15~20	<1	<2	1.02	<1	<2	4.3	<1	<1	100
20~25	<1	<2	0.99	<1	<2	4.3	<1	<1	100
25~30	<1	<2	1.02	<1	<2	4.5	<1	<1	100
30~35	<1	<2	1.04	<1	<2	4.3	<1	<1	100
35~40	<1	<2	1.02	<1	<2	4.4	<1	<1	100
40~45	<1	<2	1.00	<1	<2	4.3	<1	<1	100
45~50	<1	<2	1.06	<1	<2	4.3	<1	<1	100
50~55	<1	<2	1.11	<1	<2	4.3	14	15	100
55~60	<1	<2	1.00	2	<2	4.4	16	9.8	100
60~65	<1	<2	1.01	5400	<2	4.3	180	150	100
65~70	<1	<2	1.01	5400	<2	4.3	1820	500	100
70~80	<1	<2	0.99	5400	<2	4.3	890	290	100
80~90	<1	<2	1.00	5400	<2	4.2	1100	320	100
90~100	<1	<2	0.99	5400	<2	4.2	2140	490	100
100~110	<1	<2	1.02	5400	37	4.2	1350	500	100
110~120	<1	<2	1.00	5400	63	4.2	1320	470	100
120~130	<1	<2	1.02	150	4.0	4.0	590	190	100
130~140	<1	<2	1.07	140	4.9	4.2	560	190	100
140~150	<1	<2	1.07	450	4.2	4.2	1560	550	100
150~160	<1	<2	1.10	2100	4.1	4.2	8760	2240	100
160~170	<1	<2	1.07	2600	4.0	4.2	11700	3180	100
170~180	<1	<2	1.10	3500	3.6	4.3	13000	3860	100
180~190	<1	5	1.07	3500	4.1	4.1	13700	3460	100
190~200	<1	5	1.05	2600	4.0	4.4	13600	3330	100
200~210	<1	2	1.09	2600	4.3	4.2	12300	3430	100
210~220	<1	10	1.08	5400	5.5	4.2	12300	3250	100
220~230	<1	5	1.02	2100	21	4.3	13000	3220	100
230~240	<1	8	1.03	5400	3.4	4.3	13300	3570	100
250~260	<1	<2	1.00	3500	6.4	3.9	2160	780	100
270~280	<1	<2	0.99	10400	7.8	4.1	9920	2330	100
290~300	<1	5	1.02	10400	6.5	4.0	12500	3270	100
310~320	<1	5	1.06	3500	7.1	4.2	2690	1770	100
330~340	<1	5	1.04	10400	6.4	4.1	2610	1700	100
350~360	<1	5	1.04	10400	6.1	4.1	29800	7850	100
370~380	<1	<2	1.07	5000	5.1	3.9	1120	610	100
410~420	4.1	6	1.06	800	3.8	3.8	1570	960	99.96
470~480	54	5	1.04	950	4.2	4.0	64400	30000	99.46
490~500	160	<2	0.90	3500	<2	4.4	1730	1230	98.4
530~540	390	5	0.99	3500	2.2	4.2	10900	3850	96.1
590~600	590	5	0.94	5200	5.2	4.3	27000	9890	94.1

610~620	1020	3	0.97	10400	2.1	3.9	14100	3810	89.8
650~660	1570	3	0.92	10400	83	4.0	2080	1830	84.3
710~720	2110	3	0.90	10400	93	4.0	2270	840	78.9

本発明によれば、排ガス中のフッ素含有化合物を高い分解率で分解することができる。また、有害かつ処理が困難なCOを多量に発生させることなく、長時間処理することができる。

## 請求の範囲

1. フッ素含有化合物を含有する排ガスを、前記フッ素含有化合物を分解する  
のに十分な高温にて、酸化アルミニウムと接触させて、前記排ガス中のフッ素含  
5 有化合物を分解する方法。
2. 前記接触工程が、前記フッ素含有化合物中のフッ素原子がH Fになるのに  
必要なモル数以上の水素ガス ( $H_2$ ) の存在下で行われる、請求項 1 に記載の方  
法。
3. 前記接触工程が、前記フッ素含有化合物中のフッ素原子がH Fになるのに必  
10 要なモル数の 1. 5 倍以上の水素ガス ( $H_2$ ) の存在下で行われる、請求項 1 に  
記載の方法。
4. 前記接触工程が、前記水素ガスのモル数以上の酸素ガスの存在下で行われる、  
請求項 2 に記載の方法。
5. 前記フッ素含有化合物が、炭素原子、硫黄原子又は窒素原子を含み、前記接  
15 触工程が、前記炭素原子がC O<sub>2</sub>になるのに必要なモル数以上、前記硫黄原子が  
S O<sub>2</sub>になるのに必要なモル数以上、又は窒素原子がN O<sub>2</sub>になるのに必要なモル  
数以上の酸素ガス ( $O_2$ ) の存在下で行われる請求項 2 に記載の方法。
6. 前記酸化アルミニウムが、 $\gamma$ -アルミナを含む請求項 1 に記載の方法。
7. 前記酸化アルミニウムが、粒状である請求項 1 に記載の方法。
- 20 8. 前記高温が、約 8 0 0℃～約 9 0 0℃の温度範囲である請求項 1 に記載の方  
法。
9. 前記フッ素含有化合物が、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、CF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、SF<sub>6</sub>又はN  
F<sub>3</sub>を含む請求項 1 に記載の方法。
10. 前記排ガスが、半導体デバイス製造装置から排出されたものである、請求  
25 項 1 に記載の方法。
11. 前記排ガスから前記酸化アルミニウムの触媒毒を除去し、次いで、前記接  
触工程を行う請求項 1 に記載の方法。
12. 前記排ガスからSiF<sub>4</sub>を除去し、次いで、前記接触工程を行う請求項 1  
に記載の方法。



1 3. 前記接触工程の後に、更に、酸性ガスを除去する工程を有する請求項 1 に記載の方法。

1 4. 水を用いて酸性ガスを除去する請求項 1 3 に記載の方法。

1 5. 酸化アルミニウムを収容する容器と、

5 フッ素含有化合物を含有する排ガスを、前記容器に通す通路と、  
を含む、フッ素含有化合物を含む排ガスの処理装置。

1 6. 前記酸化アルミニウムを、フッ素含有化合物を分解するのに十分な高温に加熱することができる、加熱装置を更に含む請求項 1 5 に記載の装置。

1 7. フッ素含有化合物中のフッ素原子が HF になるのに必要なモル数以上の水素ガス ( $H_2$ ) を供給するための供給装置を更に含む請求項 1 5 に記載の装置。

1 8. 酸化剤を供給するための供給装置を更に含む、請求項 1 5 に記載の装置。

1 9. 前記フッ素含有化合物が、炭素原子、硫黄原子又は窒素原子を含み、前記酸化剤は、前記炭素原子が  $CO_2$  になるのに必要なモル数以上、前記硫黄原子が  $SO_2$  になるのに必要なモル数以上、又は窒素原子が  $NO_2$  になるのに必要なモル数以上の  $O_2$  を供給するための供給装置を更に含む、請求項 1 5 に記載の装置。

2 0. 前記酸化アルミニウムが、 $\gamma$ -アルミナを含む請求項 1 5 に記載の装置。

2 1. 前記酸化アルミニウムが、粒状である請求項 1 5 に記載の装置。

2 2. 前記通路が、半導体デバイス製造装置の排出口に連結されている、請求項 1 5 に記載の装置。

2 3. 前記容器が、充填塔である、請求項 1 5 に記載の装置。

2 4. 前記容器の上流に、排ガスから前記酸化アルミニウムの触媒毒を除去する前処理装置を更に有する請求項 1 5 に記載の装置。

2 5. 前記容器の上流に、排ガスから  $SiF_4$  を除去する前処理装置を更に有する請求項 1 5 に記載の装置。

2 6. 前記容器の下流に、酸性ガスを除去する後処理装置を有する請求項 1 5 に記載の装置。

2 7. 前記後処理装置が、水を用いて酸性ガスを除去する請求項 2 6 に記載の装置。

2 8. チャンバー内にて、半導体デバイスの前駆体を、フッ素含有化合物を含む

エッチングガス又はそのプラズマでエッチングする工程と；

フッ素含有化合物を含有する排ガスを前記チャンバーから排出する工程と；

前記排ガスを、前記フッ素含有化合物を分解するのに十分な高温にて、酸化アルミニウムと接触させて、前記排ガス中のフッ素含有化合物を分解する工程と；

5   を含む、半導体デバイスの製造方法。

29. 前記接触工程が、前記フッ素含有化合物中のフッ素原子がHFになるのに必要なモル数以上の水素ガス ( $H_2$ ) の存在下で行われる、請求項28に記載の方法。

30. 化学蒸着装置のチャンバー内において、薄膜形成ガスを半導体デバイスの  
10   前駆体に化学蒸着させて薄膜を形成する工程と、

得られた半導体デバイスを前記チャンバーから取り出す工程と、

前記化学蒸着装置の前記チャンバーを、フッ素含有化合物を含むクリーニング  
ガスでクリーニングする工程と、

15   フッ素含有化合物を含む、前記クリーニング工程の排ガスを、前記フッ素含有化合物を分解するのに十分な高温にて、酸化アルミニウムと接触させて、前記排  
ガス中のフッ素含有化合物を分解する工程と；

を含む、半導体デバイスの製造方法。

31. 前記接触工程が、前記フッ素含有化合物中のフッ素原子がHFになるのに  
20   必要なモル数以上の水素ガス ( $H_2$ ) の存在下で行われる、請求項30に記載の  
方法。

図 1

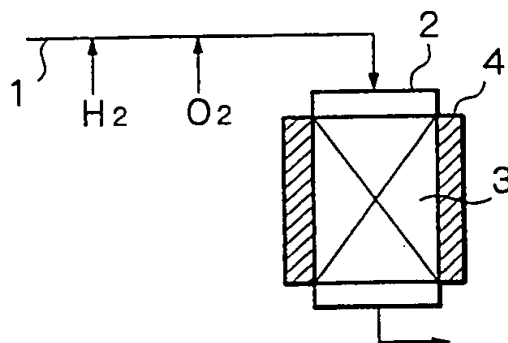


図 2

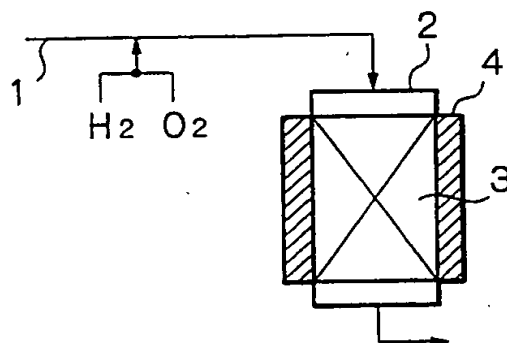
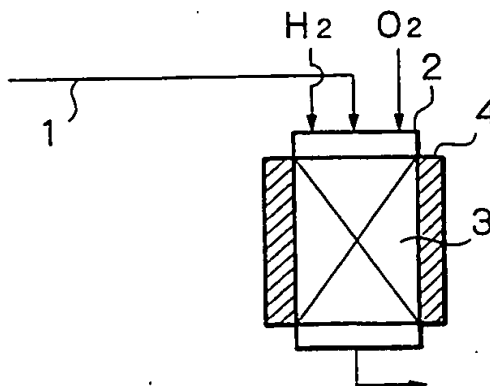
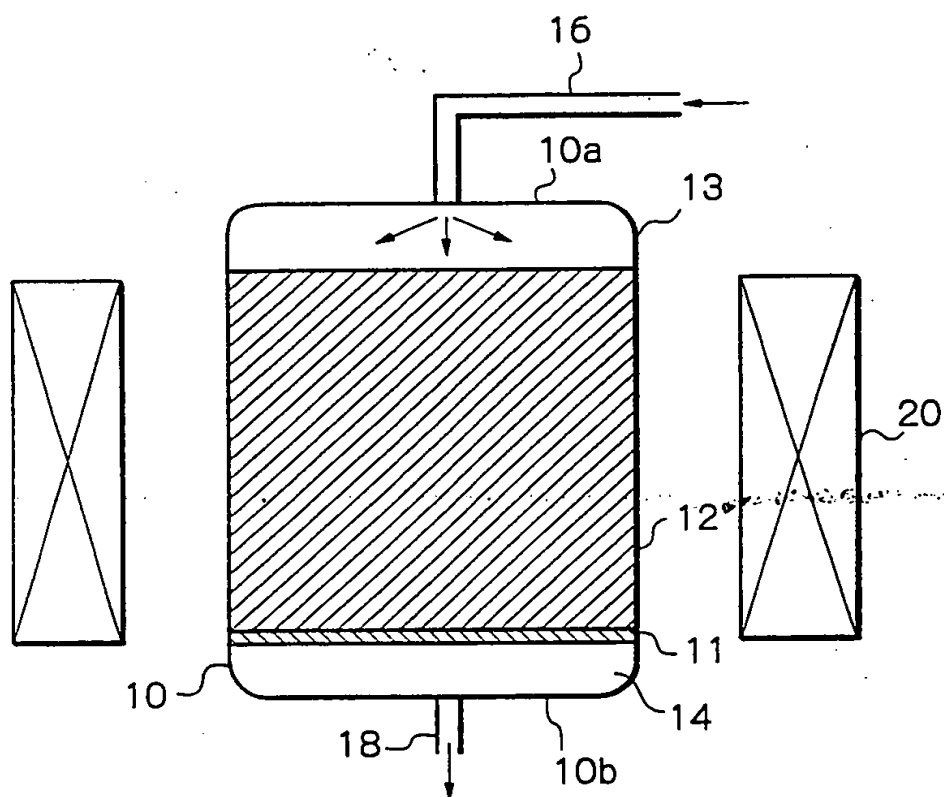


図 3



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

図 4



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

図 5

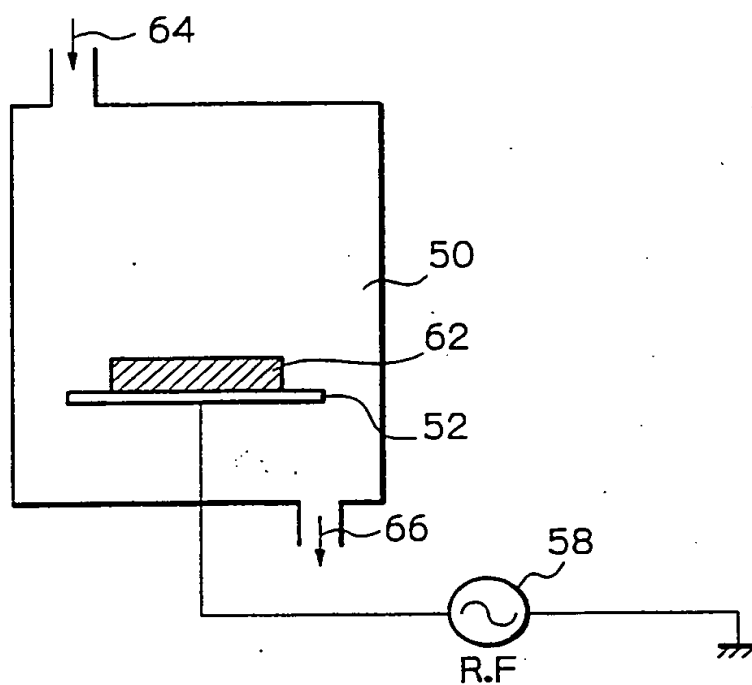
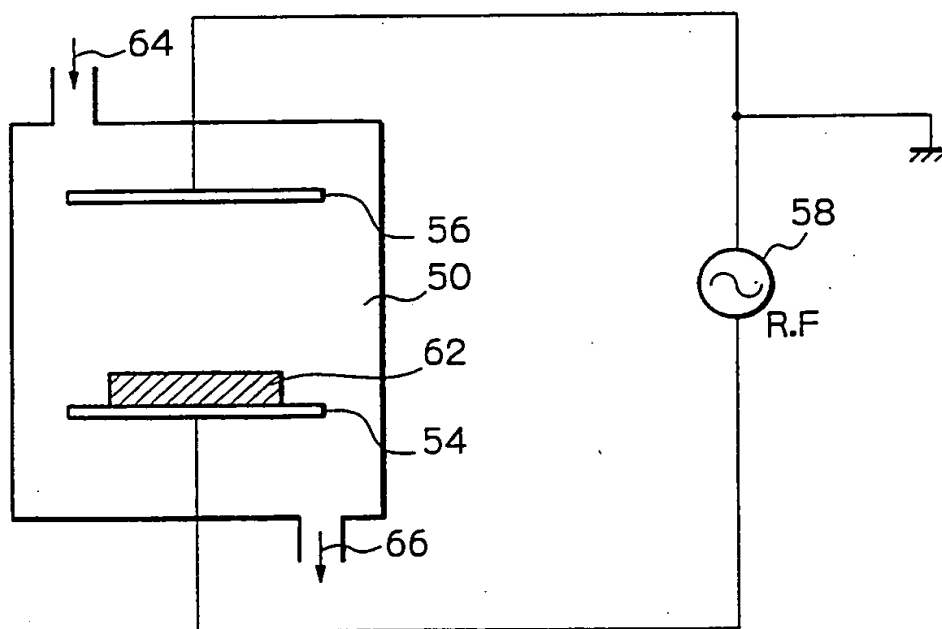


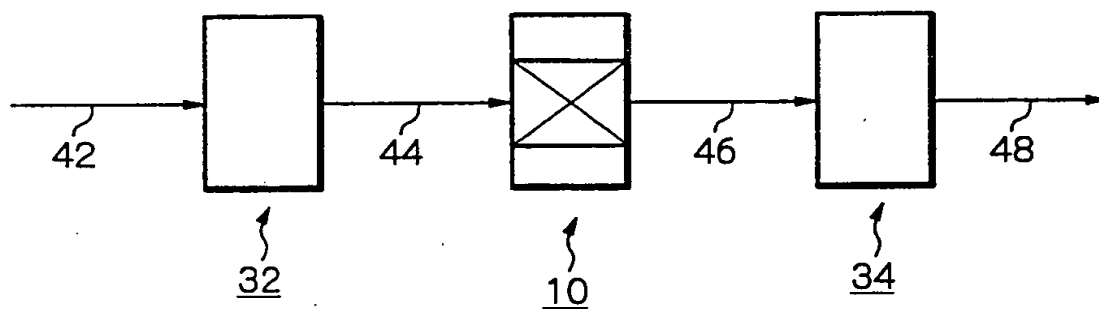
図 6



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



図 7



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>6</sup> B01J21/06, B01D53/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> B01J21/00-38/74, B01D53/86, 94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 3-47516, A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 28 February, 1991 (28. 02. 91), Refer to the full text (Family: none)	1, 4, 6-8, 13-16, 18-21, 23, 26, 27
A	JP, 3-47516, A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 28 February, 1991 (28. 02. 91), Refer to the full text (Family: none)	2, 3, 5, 9-12, 17, 22, 24, 25, 28-31
X	JP, 10-192653, A (Hitachi, Ltd.), 28 July, 1998 (28. 07. 98), Refer to the full text (Family: none)	1-10, 13-23, 26-31
A	JP, 10-192653, A (Hitachi, Ltd.), 28 July, 1998 (28. 07. 98), Refer to the full text (Family: none)	11, 12, 24, 25
PX	JP, 11-70322, A (Hitachi, Ltd.), 16 March, 1999 (16. 03. 99), Refer to the full text & EP, 885648, A1	1-10, 13-23, 26-31

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
29 October, 1999 (29. 10. 99)

Date of mailing of the international search report  
16 November, 1999 (16. 11. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04224

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	JP, 11-70322, A (Hitachi, Ltd.), 16 March, 1999 (16. 03. 99), Refer to the full text & EP, 885648, A1	11, 12, 24, 25

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>6</sup> B01 J 21/06, B01D53/86

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>6</sup> B01 J 21/00-38/74, B01D53/86, 94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案登録公報	1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 3-47516, A, (工業技術院長) 28.2月.1991 (28.02.91) 全文参照, (ファミリーなし)	1, 4, 6-8, 13-1 6, 18-21, 23, 26, 27
A	JP, 3-47516, A, (工業技術院長) 28.2月.1991 (28.02.91) 全文参 照, (ファミリーなし)	2, 3, 5, 9-12, 1 7, 22, 24, 25, 28-31
X	JP, 10-192653, A, (株式会社日立製作所) 28.7月.1998 (28.07.98) 全文参照, (ファミリーなし)	1-10, 13-23, 26-31

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 10. 99

国際調査報告の発送日

16.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美祝

4 G

9 8 3 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 10-192653, A, (株式会社日立製作所) 28. 7月. 1998 (28. 07. 98) 全文参照 (ファミリーなし)	11, 12, 24, 25
PX	JP, 11-70322, A, (株式会社日立製作所) 16. 3月. 1999 (16. 03. 99) , 全文参照, &EP885648, A1	1-10, 13-23, 26-31
PA	JP, 11-70322, A, (株式会社日立製作所) 16. 3月. 1999 (16. 03. 99) , 全文参照, &EP885648, A1	11, 12, 24, 25

# PCT

## REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

xlation

WO 00/0258  
WO 00/09258

(2)

For receiving Office use only	
International Application No.	
05. 8. 99	
International Filing Date	
YCT-430	
Name of receiving Office and "PCT International Application"	
Applicant's or agent's file reference (if desired) (12 characters maximum)	

Box No. I TITLE OF INVENTION METHOD AND APPARATUS FOR TREATING EXHAUST GAS CONTAINING FLUORINE-CONTAINING COMPOUND	
Box No. II APPLICANT	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)	
EBARA CORPORATION 11-1, Haneda Asahi-cho, Ohta-ku, Tokyo 144-8510 Japan	
<input type="checkbox"/> This person is also inventor. Telephone No. Facsimile No. Teleprinter No.	
State (that is, country) of nationality: Japan	State (that is, country) of residence: Japan
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input checked="" type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box	
Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)	
MORI Yoichi 1-6-18-B202, Jukkenzaka, Chigasaki-shi, Kanagawa 253-0045 JAPAN	
This person is: <input type="checkbox"/> applicant only <input checked="" type="checkbox"/> applicant and inventor <input type="checkbox"/> inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.)	
State (that is, country) of nationality: JAPAN	State (that is, country) of residence: JAPAN
This person is applicant for the purposes of: <input type="checkbox"/> all designated States <input type="checkbox"/> all designated States except the United States of America <input checked="" type="checkbox"/> the United States of America only <input type="checkbox"/> the States indicated in the Supplemental Box	
<input type="checkbox"/> Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.	
Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE	
The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as: <input checked="" type="checkbox"/> agent <input type="checkbox"/> common representative	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)	
SHAMOTO, Ichio, (8970) Patent Attorney YUASA AND HARA, Section 206, New Ohtemachi Bldg., 2-1, Ohtemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004 Japan	
Telephone No. (03) 3270-6641 Facsimile No. (03) 3246-0233 Teleprinter No.	
<input type="checkbox"/> Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.	

**Box No.V DESIGNATION OF STATES**

The following designations are hereby made under Rule 4.9(a) (mark the applicable check-boxes; at least one must be marked):

**Regional Patent**

- ☐ **AP** ARIPO Patent: GH Ghana, GM Gambia, KE Kenya, LS Lesotho, MW Malawi, SD Sudan, SL Sierra Leone, SZ Swaziland, UG Uganda, ZW Zimbabwe, and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT
- ☐ **EA** Eurasian Patent: AM Armenia, AZ Azerbaijan, BY Belarus, KG Kyrgyzstan, KZ Kazakhstan, MD Republic of Moldova, RU Russian Federation, TJ Tajikistan, TM Turkmenistan, and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT
- ☒ **EP** European Patent: ~~AT Austria, BE Belgium, CH and LI Switzerland and Liechtenstein, CY Cyprus, DE Germany, DK Denmark, ES Spain, FI Finland, FR France, GB United Kingdom, GR Greece, IE Ireland, IT Italy, LU Luxembourg, MC Monaco, NL Netherlands, PT Portugal, SE Sweden, and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT =~~
- ☐ **OA** OAPI Patent: BF Burkina Faso, BJ Benin, CF Central African Republic, CG Congo, CI Côte d'Ivoire, CM Cameroon, GA Gabon, GN Guinea, GW Guinea-Bissau, ML Mali, MR Mauritania, NE Niger, SN Senegal, TD Chad, TG Togo, and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line)

**National Patent (if other kind of protection or treatment desired, specify on dotted line):**

- |  |  |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> <b>AE</b> United Arab Emirates                  | <input type="checkbox"/> <b>LR</b> Liberia                                   |
| <input type="checkbox"/> <b>AL</b> Albania                               | <input type="checkbox"/> <b>LS</b> Lesotho                                   |
| <input type="checkbox"/> <b>AM</b> Armenia                               | <input type="checkbox"/> <b>LT</b> Lithuania                                 |
| <input type="checkbox"/> <b>AT</b> Austria                               | <input type="checkbox"/> <b>LU</b> Luxembourg                                |
| <input type="checkbox"/> <b>AU</b> Australia                             | <input type="checkbox"/> <b>LV</b> Latvia                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>AZ</b> Azerbaijan                            | <input type="checkbox"/> <b>MD</b> Republic of Moldova                       |
| <input type="checkbox"/> <b>BA</b> Bosnia and Herzegovina                | <input type="checkbox"/> <b>MG</b> Madagascar                                |
| <input type="checkbox"/> <b>BB</b> Barbados                              | <input type="checkbox"/> <b>MK</b> The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> <b>BG</b> Bulgaria                              | <input type="checkbox"/> <b>MN</b> Mongolia                                  |
| <input type="checkbox"/> <b>BR</b> Brazil                                | <input type="checkbox"/> <b>MW</b> Malawi                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>BY</b> Belarus                               | <input type="checkbox"/> <b>MX</b> Mexico                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>CA</b> Canada                                | <input type="checkbox"/> <b>NO</b> Norway                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>CH and LI</b> Switzerland and Liechtenstein  | <input type="checkbox"/> <b>NZ</b> New Zealand                               |
| <input type="checkbox"/> <b>CN</b> China                                 | <input type="checkbox"/> <b>PL</b> Poland                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>CU</b> Cuba                                  | <input type="checkbox"/> <b>PT</b> Portugal                                  |
| <input type="checkbox"/> <b>CZ</b> Czech Republic                        | <input type="checkbox"/> <b>RO</b> Romania                                   |
| <input type="checkbox"/> <b>DE</b> Germany                               | <input type="checkbox"/> <b>RU</b> Russian Federation                        |
| <input type="checkbox"/> <b>DK</b> Denmark                               | <input type="checkbox"/> <b>SD</b> Sudan                                     |
| <input type="checkbox"/> <b>EE</b> Estonia                               | <input type="checkbox"/> <b>SE</b> Sweden                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>ES</b> Spain                                 | <input type="checkbox"/> <b>SG</b> Singapore                                 |
| <input type="checkbox"/> <b>FI</b> Finland                               | <input type="checkbox"/> <b>SI</b> Slovenia                                  |
| <input type="checkbox"/> <b>GB</b> United Kingdom                        | <input type="checkbox"/> <b>SK</b> Slovakia                                  |
| <input type="checkbox"/> <b>GD</b> Grenada                               | <input type="checkbox"/> <b>SL</b> Sierra Leone                              |
| <input type="checkbox"/> <b>GE</b> Georgia                               | <input type="checkbox"/> <b>TJ</b> Tajikistan                                |
| <input type="checkbox"/> <b>GH</b> Ghana                                 | <input type="checkbox"/> <b>TM</b> Turkmenistan                              |
| <input type="checkbox"/> <b>GM</b> Gambia                                | <input type="checkbox"/> <b>TR</b> Turkey                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>HR</b> Croatia                               | <input type="checkbox"/> <b>TT</b> Trinidad and Tobago                       |
| <input type="checkbox"/> <b>HU</b> Hungary                               | <input type="checkbox"/> <b>UA</b> Ukraine                                   |
| <input type="checkbox"/> <b>ID</b> Indonesia                             | <input type="checkbox"/> <b>UG</b> Uganda                                    |
| <input type="checkbox"/> <b>IL</b> Israel                                | <input checked="" type="checkbox"/> <b>US</b> United States of America       |
| <input type="checkbox"/> <b>IN</b> India                                 | <input type="checkbox"/> <b>UZ</b> Uzbekistan                                |
| <input type="checkbox"/> <b>IS</b> Iceland                               | <input type="checkbox"/> <b>VN</b> Viet Nam                                  |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>JP</b> Japan                      | <input type="checkbox"/> <b>YU</b> Yugoslavia                                |
| <input type="checkbox"/> <b>KE</b> Kenya                                 | <input type="checkbox"/> <b>ZA</b> South Africa                              |
| <input type="checkbox"/> <b>KG</b> Kyrgyzstan                            | <input type="checkbox"/> <b>ZW</b> Zimbabwe                                  |
| <input type="checkbox"/> <b>KP</b> Democratic People's Republic of Korea |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>KR</b> Republic of Korea          |  |
| <input type="checkbox"/> <b>KZ</b> Kazakhstan                            |  |
| <input type="checkbox"/> <b>LC</b> Saint Lucia                           |  |
| <input type="checkbox"/> <b>LK</b> Sri Lanka                             |  |

Check-boxes reserved for designating States which have become party to the PCT after issuance of this sheet:

**Precautionary Designation Statement:** In addition to the designations made above, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all other designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) indicated in the Supplemental Box as being excluded from the scope of this statement. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit. (Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying that designation and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.)



**Supplemental Box** *If the Supplemental Box is not used, this sheet should not be included in the request.*

1. *If, in any of the Boxes, the space is insufficient to furnish all the information: in such case, write "Continuation of Box No. ..." [indicate the number of the Box] and furnish the information in the same manner as required according to the captions of the Box in which the space was insufficient, in particular:*
  - (i) *if more than two persons are involved as applicants and/or inventors and no "continuation sheet" is available: in such case, write "Continuation of Box No. III" and indicate for each additional person the same type of information as required in Box No. III. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below;*
  - (ii) *if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the indication "the States indicated in the Supplemental Box" is checked: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the applicant(s) involved and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is applicant;*
  - (iii) *if, in Box No. II or in any of the sub-boxes of Box No. III, the inventor or the inventor/applicant is not inventor for the purposes of all designated States or for the purposes of the United States of America: in such case, write "Continuation of Box No. II" or "Continuation of Box No. III" or "Continuation of Boxes No. II and No. III" (as the case may be), indicate the name of the inventor(s) and, next to (each) such name, the State(s) (and/or, where applicable, ARIPO, Eurasian, European or OAPI patent) for the purposes of which the named person is inventor;*
  - (iv) *if, in addition to the agent(s) indicated in Box No. II, there are further agents: in such case, write "Continuation of Box No. II" and indicate for each further agent the same type of information as required in Box No. II;*
  - (v) *if, in Box No. I, the name of any State (or OAPI) is accompanied by the indication "patent of addition," or "certificate of addition," or if, in Box No. I, the name of the United States of America is accompanied by an indication "continuation" or "continuation-in-part": in such case, write "Continuation of Box No. I" and the name of each State involved (or OAPI), and after the name of each such State (or OAPI), the number of the parent title or parent application and the date of grant of the parent title or filing of the parent application;*
  - (vi) *if, in Box No. 17, there are more than three earlier applications whose priority is claimed: in such case, write "Continuation of Box No. 17" and indicate for each additional earlier application the same type of information as required in Box No. 17;*
  - (vii) *if, in Box No. 17, the earlier application is an ARIPO application: in such case, write "Continuation of Box No. 17", specify the number of the item corresponding to that earlier application and indicate at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed.*
2. *If, with regard to the precautionary designation statement contained in Box No. I, the applicant wishes to exclude any State(s) from the scope of that statement: in such case, write "Designation(s) excluded from precautionary designation statement" and indicate the name or two-letter code of each State so excluded.*
3. *If the applicant claims, in respect of any designated Office, the benefits of provisions of the national law concerning non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty: in such case, write "Statement concerning non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty" and furnish that statement below.*

"Continuation of Box No. IV"

The same address as Box IV

IMAI, Shosuke, (7112) Patent Attorney  
 MASUI, Chuji, (7669) Patent Attorney  
 KURITA, Tadahiko, (7523) Patent Attorney  
 KOBAYASHI, Yasushi, (7527) Patent Attorney  
 KOIKE, Makoto, (10926) Patent Attorney

<b>Box No. VI PRIORITY CLAIM</b>		<input type="checkbox"/> Further priority claims are indicated in the Supplemental Box.		
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:		
		national application: country	regional application: regional Office	international application: receiving Office
item (1) 17.08.98	244356/1998	JAPAN		
item (2) 04.03.99	56754/1999	JAPAN		
item (3)				
<input checked="" type="checkbox"/> The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of the present international application is the receiving Office) identified above as item(s): (1), (2)				
<small>* Where the earlier application is an ARIPO application, it is mandatory to indicate in the Supplemental Box at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)). See Supplemental Box.</small>				
<b>Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY</b>				
<b>Choice of International Searching Authority (ISA)</b> <small>(if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used):</small>		<b>Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority):</b> Date (day/month/year)      Number      Country (or regional Office)		
ISA / JP				
<b>Box No. VIII CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING</b>				
This international application contains the following number of sheets: request : 4 description (excluding sequence listing part) : 21 claims : 3 abstract : 1 drawings : 4 sequence listing part of description : Total number of sheets : 33		This international application is accompanied by the item(s) marked below: 1. <input checked="" type="checkbox"/> fee calculation sheet 2. <input type="checkbox"/> separate signed power of attorney 3. <input type="checkbox"/> copy of general power of attorney; reference number, if any: 4. <input type="checkbox"/> statement explaining lack of signature 5. <input type="checkbox"/> priority document(s) identified in Box No. VI as item(s): 6. <input type="checkbox"/> translation of international application into (language): 7. <input type="checkbox"/> separate indications concerning deposited microorganism or other biological material 8. <input type="checkbox"/> nucleotide and/or amino acid sequence listing in computer readable form 9. <input checked="" type="checkbox"/> other (specify): Request for transmittal of priority document		
Figure of the drawings which should accompany the abstract:		Language of filing of the international application: Japanese		
<b>Box No. IX SIGNATURE OF APPLICANT OR AGENT</b>				
<small>Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).</small>				
SHAMOTO, Ichio, (8970) Patent Attorney IMAI, Shosuke, (7112) Patent Attorney MASUI, Chuji, (7669) Patent Attorney KURITA, Tadahiko, (7523) Patent Attorney KOBAYASHI, Yasushi, (7527) Patent Attorney KOIKE, Makoto, (10926) Patent Attorney				

For receiving Office use only	
1. Date of actual receipt of the purported international application: 3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application: 4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2): 5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA / JP	2. Drawings: <input type="checkbox"/> received: <input type="checkbox"/> not received: 6. <input type="checkbox"/> Transmittal of search copy delayed until search fee is paid.

For International Bureau use only
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:

## SPECIFICATION

### METHOD AND APPARATUS FOR TREATING EXHAUST GAS CONTAINING FLUORINE-CONTAINING COMPOUND

#### TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION

5           The present invention relates to a method and an apparatus for treating an exhaust gas containing a fluorine-containing compound. More particularly, the invention relates to a treatment method and a treatment apparatus for efficiently decomposing  $C_2F_6$ ,  $C_3F_8$ ,  $CF_4$ ,  $CHF_3$ ,  
10  $SF_6$  or  $NF_3$ , which is discharged in the step of dry cleaning the internal surface, etc. of a chamber or the like of semiconductor manufacturing equipment with the use of  $C_2F_6$ ,  $C_3F_8$ ,  $CF_4$ ,  $CHF_3$ ,  $SF_6$  or  $NF_3$  in the semiconductor industry, or during etching of various films on a semiconductor device.

#### 15 PRIOR ART

          In the semiconductor industry, many kinds of hazardous gases are used in the semiconductor manufacturing process, arousing concern for environmental contamination by them.  $C_2F_6$ , contained in an exhaust gas from a chemical  
20 vapor deposition (CVD) step and an etching step, acts as a global warming gas, and the establishment of a system for its removal is considered to be an urgent task.

          In dry etching a silicon wafer or the like with the use of a manufacturing apparatus for a semiconductor device,  
25 such as an etching apparatus, for example, fluorinated hydrocarbons, such as  $CF_4$ ,  $CHF_3$ , and  $C_2F_6$ , are used. In an exhaust gas from the etching apparatus, fluorinated hydrocarbons, such as  $CF_4$ ,  $CHF_3$ , and  $C_2F_6$ , are contained.

An exhaust gas containing a fluorine-containing compound may be discharged during cleaning of a manufacturing apparatus for a semiconductor device. To form a thin film on a semiconductor substrate, a chemical vapor deposition apparatus is used as a semiconductor device manufacturing apparatus. When thin films adhering to a chamber and an internal surface of piping in the chemical vapor deposition apparatus are cleaned with a  $\text{ClF}_3$  gas, an exhaust gas including various fluorine-containing gases is discharged from the chemical vapor deposition apparatus.

Various decomposition techniques and recovery techniques have been proposed as methods for treating fluorine-containing compounds such as  $\text{C}_2\text{F}_6$ . As the decomposition technology, in particular, the use of compounds, such as Pt catalysts, zeolite-based catalysts, activated carbon, active alumina, alkali metals, alkaline earth metals, and metal oxides, is named as a method of catalytic thermal decomposition. However, none of methods using them have been found effective.

Of the conventional technologies, the method of catalytic thermal decomposition comprises decomposing  $\text{C}_2\text{F}_6$  by passing it through a heated catalyst. However, all of the methods of this type have involved drawbacks, such as a low decomposition rate, a short life of the treating agent, and occurrence of carbon monoxide (CO) as a by-product which is difficult to treat.

Under these circumstances, the present invention

aims to solve the above-described problems with the earlier technologies, and provide a method and an apparatus for treating an exhaust gas containing a fluorine-containing compound, the method and apparatus having a high

5 decomposition rate, being effective for long periods, and involving minimal occurrence of carbon monoxide (CO).

#### SUMMARY OF THE INVENTION

According to an aspect of the present invention, there is provided a method for decomposing a fluorine-  
10 containing compound in an exhaust gas by contacting the exhaust gas containing the fluorine-containing compound with aluminum oxide at a high temperature enough to decompose the fluorine-containing compound.

In the present invention, the above contacting step  
15 is preferably performed in the presence of a hydrogen gas ( $H_2$ ) in a molar amount in excess of the amount required to convert the fluorine atoms in the fluorine-containing compound to HF. More preferably, the contacting step is performed in the presence of 1.5 or more times as many as  
20 the molar amount of a hydrogen gas ( $H_2$ ) required to convert the fluorine atoms in the fluorine-containing compound to HF.

Preferably, the contacting step is performed in the presence of an oxygen gas whose amount is not less than the  
25 number of moles of the hydrogen gas.

Preferably, the fluorine-containing compound contains a carbon atom, a sulfur atom, or a nitrogen atom, and the contacting step is performed in the presence of an

oxygen gas ( $O_2$ ) in a molar amount in excess of the amount required to convert the carbon atom to  $CO_2$ , the sulfur atom to  $SO_2$ , or the nitrogen atom to  $NO_2$ .

The aluminum oxide preferably includes  $\gamma$ -alumina.

5 Preferably, the aluminum oxide is particulate.

The high temperature is preferably in the temperature range of about  $800^\circ C$  to about  $900^\circ C$ .

The fluorine-containing compound preferably includes  $C_2F_6$ ,  $C_3F_8$ ,  $CF_4$ ,  $CHF_3$ ,  $SF_6$  or  $NF_3$ . The exhaust gas preferably  
10 has been discharged from a semiconductor device manufacturing apparatus.

It is preferred to remove a catalytic poison to the aluminum oxide from the exhaust gas, and then perform the contacting step. It is further preferred to remove  $SiF_4$ ,  
15 from the exhaust gas, and then perform the contacting step.

Preferably, the step of removing an acidic gas is present after the contacting step. Further preferably, the acidic gas is removed using water.

According to another aspect of the present invention,  
20 there is provided an apparatus for treating an exhaust gas containing a fluorine-containing compound, which includes a vessel for accommodating aluminum oxide, and a passage for passing the exhaust gas containing the fluorine-containing compound into the vessel.

25 In the present invention, it is preferred to further include a heater capable of heating the aluminum oxide to a high temperature enough to decompose the fluorine-containing compound.

It is preferred to further include a feeder for feeding a hydrogen gas ( $H_2$ ) in a molar amount in excess of the amount required to convert the fluorine atoms in the fluorine-containing compound to HF.

5 Preferably, a feeder for feeding an oxidizing agent is further included.

Preferably, the fluorine-containing compound contains a carbon atom, a sulfur atom, or a nitrogen atom, and there is further included a feeder for feeding  $O_2$  in a  
10 molar amount in excess of the amount required to convert the carbon atom to  $CO_2$ , the sulfur atom to  $SO_2$ , or the nitrogen atom to  $NO_2$ .

The aluminum oxide preferably includes  $\gamma$ -alumina. More preferably, the aluminum oxide is particulate.

15 The passage is preferably connected to an outlet of a semiconductor device manufacturing apparatus.

The vessel is preferably a packed column.

Preferably, a pretreatment apparatus for removing a catalytic poison to the aluminum oxide from the exhaust gas  
20 is further present upstream from the vessel. Also preferably, a pretreatment apparatus for removing  $SiF_4$  from the exhaust gas is further present upstream from the vessel.

Preferably, a posttreatment apparatus for removing an acidic gas is further placed downstream from the vessel.  
25 The posttreatment apparatus preferably removes the acidic gas by use of water.

According to still another aspect of the present invention, there is provided a method for producing a

semiconductor device, including the steps of:

etching a precursor of the semiconductor device with an etching gas containing a fluorine-containing compound or a plasma thereof in a chamber;

5           discharging an exhaust gas containing a fluorine-containing compound from the chamber; and

          contacting the exhaust gas with aluminum oxide at a high temperature enough to decompose the fluorine-containing compound, thereby decomposing the fluorine-  
10       containing compound in the exhaust gas.

          Preferably, the contacting step is performed in the presence of a hydrogen gas ( $H_2$ ) in a molar amount in excess of the amount required to convert the fluorine atoms in the fluorine-containing compound to HF.

15           According to a further aspect of the present invention, there is provided a method for producing a semiconductor device, including the steps of:

          forming a thin film in a chamber of a chemical vapor deposition apparatus by chemical vapor deposition of a thin  
20       film-forming gas on a precursor of the semiconductor device;

          withdrawing the resulting semiconductor device from the chamber;

          cleaning the chamber of the chemical vapor  
25       deposition apparatus with a cleaning gas containing a fluorine-containing compound; and

          contacting an exhaust gas containing a fluorine-containing compound from the cleaning step with aluminum



oxide at a high temperature enough to decompose the  
fluorine-containing compound, thereby decomposing the  
fluorine-containing compound in the exhaust gas.

Preferably, the contacting step is performed in the  
5 presence of a hydrogen gas ( $H_2$ ) in a molar amount in excess  
of the amount required to convert the fluorine atoms in the  
fluorine-containing compound to HF.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1 is an explanatory view of an apparatus  
10 according to an embodiment of the present invention.

FIG. 2 is an explanatory view of an apparatus  
according to another embodiment of the present invention..

FIG. 3 is an explanatory view of an apparatus  
according to still another embodiment of the present  
15 invention.

FIG. 4 is an explanatory sectional view of an  
apparatus according to a further embodiment of the present  
invention.

FIG. 5 is an explanatory view of an embodiment of an  
20 etching apparatus.

FIG. 6 is an explanatory view of another embodiment  
of an etching apparatus.

FIG. 7 is an explanatory view of an apparatus  
according to a still further embodiment of the present  
25 invention.

#### PREFERRED EMBODIMENTS OF THE INVENTION

According to an aspect of the present invention, a  
fluorine-containing compound is decomposed at a high

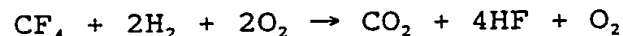
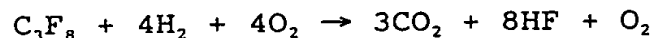
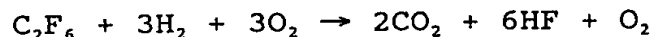
temperature with the use of aluminum oxide, e.g.,  $\gamma$ -alumina, as a catalyst. For example, a perfluorocarbon, such as  $C_2F_6$ ,  $C_3F_8$  or  $CF_4$ , can be decomposed. Also, an organic fluorine compound such as  $CHF_3$ , or an inorganic fluorine compound such as  $SF_6$  or  $NF_3$  can be decomposed. That is, the fluorine-carbon bond, fluorine-sulfur bond, or fluorine-nitrogen bond in the fluorine-containing compound can be cleaved.

The fluorine-containing compound includes a chlorofluorocarbon such as  $C_2Cl_3F_3$ ,  $C_2Cl_2F_4$ , or  $C_2ClF_5$ . Such a chlorofluorocarbon can also be decomposed. However, the fluorine-containing compound is preferably free from a chlorine atom, and is more preferably free from any of a chlorine atom, a bromine atom, and an iodine atom.

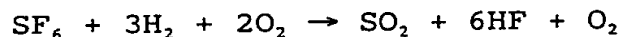
According to an embodiment of the present invention, the decomposition efficiency for the fluorine-containing compound is increased markedly by adding an  $H_2$  gas, particularly an  $H_2$  gas and an  $O_2$  gas, into the exhaust gas. By using an  $H_2$  gas, the fluorine-containing compound can be decomposed into HF.

An embodiment in which an  $H_2$  gas and an  $O_2$  gas are both added will be described mainly.

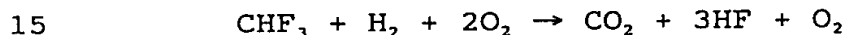
When a fluorine-containing compound, such as  $C_2F_6$ ,  $C_3F_8$  or  $CF_4$ , is contacted with  $\gamma$ -alumina, which has been heated to a high temperature, in the presence of sufficient amounts of a hydrogen gas and an oxygen gas, this compound is decomposed into  $CO_2$  and HF in accordance with the following reaction scheme:



5           When  $\text{SF}_6$  or  $\text{NF}_3$  is subjected to a similar reaction in an oxidizing atmosphere having an excess of oxygen, the following reaction takes place to decompose the compound:



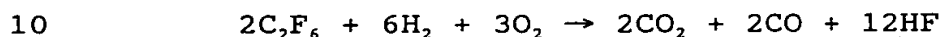
          When  $\text{CHF}_3$  is subjected to a similar reaction in an oxidizing atmosphere having an excess of oxygen, the following reaction takes place to decompose the compound:



          In view of the above findings, in an embodiment of the present invention, a fluorine-containing compound is brought into contact with aluminum oxide in the presence of a hydrogen gas ( $\text{H}_2$ ) in a molar amount in excess of the  
20           amount required to convert the fluorine atoms in the fluorine-containing compound to HF. If the fluorine-containing compound contains an H atom, for example, like  $\text{CHF}_3$ , the hydrogen gas may be added such that the total  
25           number of the hydrogen atom in the fluorine-containing compound and the hydrogen atoms in the hydrogen gas added ( $\text{H}_2$ ) is not less than the number of moles of the fluorine atoms in the fluorine-containing compound. More preferably, the contacting step is performed in the presence of 1.5 or

more times as many as the molar amount of a hydrogen gas (H<sub>2</sub>) required to convert the fluorine atoms in the fluorine-containing compound to HF.

Even when H<sub>2</sub> is present in an amount sufficient to  
5: react with the fluorine atoms in the fluorine-containing compound, if the amount of O<sub>2</sub> added is not more than the number of moles of the carbon atoms, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> is decomposed into CO<sub>2</sub> and HF, and a large amount of CO is also produced, for example, according to the following scheme:



In view of the above facts, in an embodiment of the present invention, it is preferred that decomposition is performed in the presence of O<sub>2</sub> in a molar amount in excess  
15 of the amount required to convert the carbon atom in the fluorine-containing compound to CO<sub>2</sub>, the sulfur atom in the fluorine-containing compound to SO<sub>2</sub>, or the nitrogen atom in the fluorine-containing compound to NO<sub>2</sub>. It is more preferred that decomposition is performed in the presence  
20 of O<sub>2</sub> in an amount of 1.5 or more times as many as this number of moles.

As the aluminum oxide, γ-alumina, δ-alumina or θ-alumina can be used, and γ-alumina is preferred. The aluminum oxide may contain a trace amount of silicon, boron,  
25 or a transition metal such as iron, chromium, nickel, palladium, or platinum. The surface of the aluminum oxide may be treated with a coating.

The shape of the aluminum oxide is not restricted,

and may be particulate, powdery, or honeycomb-like. If it is particulate or powdery, a spherical particulate or powdery shape is preferred when handled.

5 The particle size of the aluminum oxide is in a range in which air flow resistance does not increase when the exhaust gas is passed through the aluminum oxide. To impart a large contact area, fine particles of the aluminum oxide are satisfactory. For example, the desirable particle size is 0.8 to 2.6 mm.

10 The specific surface area of the alumina is preferably 100 to 400 m<sup>2</sup>/g, and more preferably 120 to 300 m<sup>2</sup>/g.

The temperature of the aluminum oxide may be a high temperature at which its catalytic activity is obtained.  
15 The temperature depends on the fluorine-containing compound, and in the case of C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, SF<sub>6</sub>, or NF<sub>3</sub>, for example, the range of 800 to 900°C is preferred. For a chlorofluoro compound with the fluorine atoms substituted by chlorine atoms, the reaction temperature may be lower,  
20 as the number of the chlorine atoms increases.

The apparatus according to the embodiments of the present invention is shown in FIGS. 1 to 3. In FIG. 1, H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> are introduced into an exhaust gas 1 separately. In FIG. 2, H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> are introduced into an exhaust gas 1  
25 simultaneously. In FIG. 3, an exhaust gas 1, H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> are introduced into a packed column 2 separately. In these drawings, the numeral 3 denotes γ-alumina, and the numeral 4 denotes a heater.

As described above,  $H_2$  may be added to an exhaust gas, and then  $O_2$  may be added to the exhaust gas.

Alternatively, both  $H_2$  and  $O_2$  may be added to an exhaust gas. Furthermore, an exhaust gas,  $H_2$  and  $O_2$  may be  
5 introduced into a packed column 2 at a time, and the exhaust gas,  $H_2$  and  $O_2$  may be mixed inside the packed column 2.

A feeder for feeding  $H_2$  includes, for example, a high pressure cylinder for storing a hydrogen gas, and a  
10 regulator for controlling the pressure and flow rate of the hydrogen gas fed. A feeder for feeding  $O_2$  includes, for example, a high pressure cylinder for storing an oxygen gas, and a regulator for controlling the pressure and flow rate of the hydrogen gas fed.

15 In FIGS. 1, 2 and 3, a mixed gas containing an  $H_2$  gas and an  $O_2$  gas and an exhaust gas are introduced into the packed column 2 as downward streams. However, they may be introduced as upward streams, rather than downward streams.

20 The exhaust gas after having passed through the packed column 2 contains HF. Thus, the exhaust gas is released to the atmosphere after removal of HF by such a measure as its passage through a water scrubber tower already installed. Also, carbon monoxide (CO) is  
25 decomposed and removed, if desired, by means of an oxidation catalyst or the like.

FIG. 4 shows an embodiment of the apparatus of the present invention. In the apparatus, a passage 16 for

introducing an exhaust gas containing a fluorine-containing compound into a vessel 10 is connected to a top 10a of the vessel 10, and a passage 18 for discharging a treated gas from the vessel 10 is connected to a bottom 10b of the vessel 10. The passage 16 is connected, for example, to an outlet of a semiconductor device manufacturing apparatus.

The vessel 10 includes a support floor 11 provided in a lower portion thereof, aluminum oxide 12 supported on the support floor 11, a first gap 13 above the aluminum oxide 12, and a second gap 14 below the aluminum oxide 12. The support floor 11 has many small holes of such a size as to allow the exhaust gas to pass therethrough, but does not allow the aluminum oxide 12 to pass therethrough. The support floor is, for example, a plate-like member composed of stainless steel. The gap 13 and the second gap 14 are of a sufficient size to allow the exhaust gas or mixed gas fed through the passage 16 to flow into and from the aluminum oxide 12 at a constantly desired speed.

Unlike the embodiment of FIG. 4, the exhaust gas may be introduced through the passage 18, and the treated gas may be discharged through the passage 16.

Outside the vessel 10, a heater 20 capable of heating the aluminum oxide 12 is provided. There is no restriction on the heater 20. The heater may be an electric heater, or the aluminum oxide may be heated with a heating medium, or the outside of the packed column 2 may be heated by a burner.

The manufacturing apparatus for the semiconductor

device is, for example, an etching apparatus or a chemical vapor deposition (CVD) apparatus. The exhaust gas generated by the manufacturing apparatus for the semiconductor device includes an exhaust gas produced in a semiconductor device manufacturing process, and an exhaust gas generated during cleaning of the manufacturing apparatus after production of the semiconductor device.

The semiconductor device is not limited, and includes diodes, transistors, thyristors, memories such as ROM and RAM, and CPU.

The precursor of the semiconductor device includes, for example, a substrate comprising a semiconductor, and a precursor having a thin film laminated on the substrate. The semiconductor of the substrate includes Group IV elements such as silicon, and compound semiconductors such as III-V compound semiconductors and II-VI compound semiconductors.

During etching of the precursor of the semiconductor device with an etching gas or its plasma, an exhaust gas is discharged. The etching step in the method of manufacturing a semiconductor device is described, for example, in Japanese Patent Publication No. 14151/1981, and Japanese Patent Publication No. 45310/1982. The entire disclosure of Japanese Patent Publication No. 14151/1981 and Japanese Patent Publication No. 45310/1982 is incorporated herein by reference. Furthermore, semiconductor manufacturing methods and semiconductor devices are described in Jacqueline I. Kroschwitz, Mary Howe-Grant, "Kirk-Othmer Encyclopedia of



Chemical Technology", Ed. 4, Vol. 21, 720-816, John Wiley & Sons, Inc., 1997. The entire description of this book is cited herein. Semiconductor devices are also described in M.S. Tyagi, "Introduction to Semiconductor Materials and Devices," John Wiley & Sons, Inc., 1991, pp. 299-562. These descriptions are incorporated in the specification by reference. Manufacturing methods for semiconductor devices are described in "Introduction to Semiconductor Materials and Devices," pp. 563-612. These descriptions are also incorporated in the specification by reference.

The etching includes sputter etching for etching by physical impact of an etching gas, reactive ion etching for etching by the synergistic effect of physical impact of an etching gas and a chemical reaction with the etching gas, and plasma etching for etching by a chemical reaction with an etching gas without substantially involving physical impact of an etching gas.

In sputter etching, a fluorinated hydrocarbon such as  $CF_4$ ,  $CHF_3$ , or  $C_2F_6$  is used preferably as an etching gas. In reactive ion etching and plasma etching,  $BCl_3$ ,  $BF_3$ , or  $Cl_2$  is used preferably as an etching gas.

FIG. 5 is an explanatory view of an embodiment of an etching apparatus. The etching apparatus has a vacuum chamber 50, and an electrode 52 placed inside the vacuum chamber 50. The electrode 52 is connected to a high frequency voltage 58. On the electrode 52, a precursor 62 of a semiconductor device, for example, a semiconductor wafer is placed. A high frequency voltage is applied to

the electrode 52, with an etching gas 64 flowing into the vacuum chamber 50, whereby sputter etching or reactive ion etching of the precursor 62 of the semiconductor device is performed. In this case, the type of the etching gas 64  
5 determines whether sputter etching or reactive ion etching is performed. An exhaust gas 66 is discharged from the vacuum chamber, and introduced into an exhaust gas treatment apparatus.

In FIG. 5, a single electrode is used. However, a  
10 pair of electrodes 54 and 56 may be used, as shown in FIG. 6. In FIG. 6, a high frequency voltage 58 is applied to an electrode 54 and an electrode 56, with an etching gas 64 flowing into a vacuum chamber 50, whereby sputter etching or reactive ion etching is performed for a precursor 62 of  
15 a semiconductor device placed on the electrode 54. An exhaust gas 66 is discharged from the vacuum chamber, and introduced into an exhaust gas treatment apparatus.

FIG. 7 is an explanatory view of another embodiment of the present invention. An exhaust gas containing a  
20 fluorine-containing compound, which has been discharged from a semiconductor device manufacturing apparatus or the like, is introduced via a line 42 into a pretreatment apparatus 32 for removing a fluorine-containing inorganic compound, etc. Then, the exhaust gas is introduced via a  
25 line 44 into a packed column 10 containing aluminum oxide. Then, the treated gas is introduced via a line 46 into a posttreatment apparatus 34 for removing an acidic gas such as HF, and discharged through a line 48. As the packed

column 10, that shown, for example, in FIG. 4 can be used.

The pretreatment apparatus is, for example, a dry apparatus charged with a solid chemical such as zeolite, or a wet apparatus using a liquid chemical.

5       The exhaust gas discharged from the semiconductor device manufacturing apparatus may contain tetrafluorosilicon ( $\text{SiF}_4$ ) and an oxygen gas ( $\text{O}_2$ ) along with tetrafluorocarbon ( $\text{CF}_4$ ). Tetrafluorosilicon ( $\text{SiF}_4$ ) and an oxygen gas ( $\text{O}_2$ ) react with each other to form solid silicon  
10 oxide ( $\text{SiO}_2$ ). That is, when the exhaust gas containing tetrafluorosilicon ( $\text{SiF}_4$ ) and an oxygen gas ( $\text{O}_2$ ) along with tetrafluorocarbon ( $\text{CF}_4$ ) is contacted with aluminum oxide, solid silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ) may be formed on the surface of the aluminum oxide, lowering the ability of the aluminum  
15 oxide to decompose a fluorine-containing compound.

Thus, it is preferred to decompose and remove a catalytic poison in the exhaust gas, such as  $\text{SiF}_4$ , in the pretreatment apparatus before the exhaust gas is brought into contact with aluminum oxide. For example, the exhaust  
20 gas is passed through a packed column packed with a solid chemical such as zeolite, whereby  $\text{SiF}_4$  can be decomposed and removed.

Alternatively, a fluorine-containing compound such as HF can be removed by spraying the exhaust gas with water, preferably, an alkaline liquid chemical, or by introducing  
25 the exhaust gas into water, preferably, an alkaline liquid chemical and bubbling it.

Apparatuses usable as the pretreatment apparatus 32

are described, for example, in Japanese Patent Application No. 168572/1998 entitled "Method for Treating Exhaust Gas Containing Inorganic Halogenated Gas." The entire disclosure of this application is incorporated herein by  
5 reference.

The aluminum oxide in the packed column 10 decomposes a fluorine-containing compound, especially a fluorine-containing organic compound, into hydrogen fluoride (HF). Thus, the exhaust gas discharged from the  
10 packed column 10 contains a large amount of hydrogen fluoride. Hence, it is preferred to remove HF by a posttreatment apparatus.

The posttreatment apparatus for removing an acidic gas such as HF is, for example, a dry apparatus such as a  
15 packed column packed with an anion exchange resin, or a wet apparatus using water. The wet apparatus is, for example, a sprayer for spraying the exhaust gas with water, preferably, an alkaline liquid chemical, or a device for introducing the exhaust gas into water, preferably, an  
20 alkaline liquid chemical and bubbling it.

The spraying device and the bubbling device as the pretreatment apparatus and the posttreatment apparatus are described, for example, in WO99/24151 and WO99/20374. The entire disclosure of these international publications is  
25 incorporated herein by reference.

#### Examples

The present invention will now be described concretely by way of Examples, but the invention is not

restricted thereby.

Reference Examples 1 to 4:

A quartz column with a diameter of 25 mm was used,  
and packed with a treating agent to a layer height of  
5 100 mm.

The packed column was mounted in a ceramic electric  
tubular furnace, and the treating agent layer was heated to  
700°C. A gas of  $C_2F_6$  alone diluted with an  $N_2$  gas was  
passed through the treating agent layer. The flow rate of  
10 the gas was 408 sccm, and the SV was set at 500  $hr^{-1}$ . The  
inlet gas concentration of  $C_2F_6$  was adjusted to 1%.

To investigate the treating performance, the outlet  
gas was analyzed, where necessary. When the removal rate  
of  $C_2F_6$  lowered to 90% or less, passage of the gas was  
15 stopped, and the amount of  $C_2F_6$  treated was determined  
based on the amount of the gas passed by then. The  
analysis of  $C_2F_6$  was made using a gas chromatograph  
equipped with a TCD detector.

The treating agents used were all commercially  
20 available products of Mizusawa Kagaku. The treating agents  
were  $\gamma$ -alumina (Neobead GB-26) in Reference Example 1, HY  
zeolite (Mizuka Sieves Y-520) in Reference Example 2, H  
mordenite (H Mordenite) in Reference Example 3, and H-ZSM-5  
zeolite (Mizuka Sieves EX-122-H) in Reference Example 4.  
25 In any of the Reference Examples, the shape of the treating  
agent was particulate, and the particle sizes were 2.6 mm,  
1 mm, 1 mm, and 1.5 mm, respectively. The results are  
shown in Table 1.

Table 1

	Treating Agent	Amount of C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> treated (liter/liter)
Reference Example 1	γ-alumina	8.0
Reference Example 2	HY zeolite	0.1
Reference Example 3	H mordenite	2.5
Reference Example 4	H-ZSM-5 zeolite	1.3

The γ-alumina of Reference Example 1 was higher in performance than the H zeolites of Reference Examples 2 to 4.

Example 1 and Comparative Examples 1 to 3:

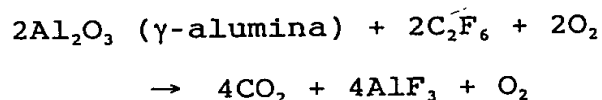
The same testing equipment as in the preceding Reference Examples was used, and the column was packed with only γ-alumina as the treating agent. The amount packed and the particle diameter were the same, and O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> as gases added were mixed, in arbitrary proportions, with C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> diluted with an N<sub>2</sub> gas. In Example 1, the amount of H<sub>2</sub> added was set such that the H atomic weight was at an equal atomic ratio to the fluorine atomic weight of C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, and the amount of O<sub>2</sub> added was not less than equimolar relative to H<sub>2</sub> introduced.

In Comparative Examples 1 and 2, the gases added were O<sub>2</sub> alone and H<sub>2</sub> alone, respectively. In Comparative Example 3, O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> were both added, but the amount of H<sub>2</sub> was in excess of O<sub>2</sub>. The treating temperature was 800°C in all of the Examples. The analysis of C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO and CO<sub>2</sub> in the inlet gas and the outlet gas was quantitatively

made by using a gas chromatograph equipped with a TCD detector. To investigate the treating performance, the outlet gas was analyzed, where necessary. When the removal rate of  $C_2F_6$  lowered to 95% or less, passage of the gas was stopped, and the amount of  $C_2F_6$  treated was determined based on the amount of the gas passed by then.

The results are shown in Table 2 below: The concentrations of the respective components in the outlet gas are values at a  $C_2F_6$  removal rate of 95%.

10 In Comparative Example 1,  $H_2$  was not added, and the reaction in this case proceeds as follows:



15 As noted above, the catalyst,  $\gamma$ -alumina, changes into  $AlF_3$ , so that the catalytic activity declines and the life of the catalyst shortens. This reaction also occurs when the amount of  $H_2$  added is smaller than the fluorine atomic weight of  $C_2F_6$ . In this case, the catalyst,  $\gamma$ -alumina, changes, and the catalytic activity lowers. On the other hand, when  $H_2$  is added in an equal amount or more, the fluorine atoms in  $C_2F_6$  become HF. Thus,  $AlF_3$  does not form, the catalyst,  $\gamma$ -alumina, does not react, and the catalytic activity does not decline.

25 In Example 1,  $H_2$  and  $O_2$  were added in the aforementioned mixing ratio. As a result, the amount of carbon monoxide (CO) formed was decreased, and the amount of  $C_2F_6$  dramatically increased to 117 liters/liter. In

Comparative Example 1 with the addition of  $O_2$  alone, generation of carbon monoxide (CO) was decreased, but the life of the catalyst was short. When  $H_2$  was added alone, or  $H_2$  was introduced in an amount exceeding that of  $O_2$ , carbon monoxide (CO) occurred in a large amount, and the amount of treatment was small.

Examples 2, 3 and Comparative Example 4:

The same testing equipment as in the preceding Examples was used, and  $\gamma$ -alumina was used. The particle diameter was 0.8 mm, and the same amount packed was employed.  $H_2$  and  $O_2$  as gases added were added to  $C_2F_6$  diluted with an  $N_2$  gas. That is, the amount of  $H_2$  was set such that the hydrogen atoms had an equal atomic ratio to the fluorine atoms of  $C_2F_6$ , and the amount of  $O_2$  gas was not less than equimolar relative to the hydrogen gas introduced. In Examples 2 and 3, the temperature of the treating agent layer was  $800^\circ C$  and  $900^\circ C$ , respectively. In Comparative Example 4, the temperature was lowered to  $700^\circ C$ .

The analysis of the respective components in the inlet gas and the outlet gas was made by gas chromatography.  $C_2F_6$  in the outlet gas was analyzed where necessary, and the amount of  $C_2F_6$  treated was determined based on the amount of the gas passed, when the removal rate of  $C_2F_6$  lowered to 95% or less.

The results are shown in Table 2 below. The concentrations of the respective components in the outlet gas are values at a  $C_2F_6$  removal rate of 95%.

In Examples 2 and 3, in which  $C_2F_6$  was treated at the



temperature of 800°C and 900°C, occurrence of carbon monoxide (CO) was minimal, and the amount of treatment was large. In Comparative Example 4, in which the treating temperature was lowered to 700°C, the ability to decompose

5 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> considerably lowered.

Table 2

	Treating agent	Treating agent layer temp. (°C)	Total gas inflow (sccm)	Concentrations in inlet gas			Concentrations in outlet gas			Amount of C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> treated (l/l)
				C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> (%)	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> (ppm)	CO (ppm)	CO <sub>2</sub> (ppm)	
Ex. 1	γ-alumina	800	413	1.13	5.2	3.5	630	140	15800	117
Comp. Ex. 1	γ-alumina	800	418	1.32	3.5	0	690	190	17700	6.8
Comp. Ex. 2	γ-alumina	800	400	1.45	0	7.6	770	10000	5000	7.1
Comp. Ex. 3	γ-alumina	800	418	1.41	3.4	7.4	800	9300	9200	11
Ex. 2	γ-alumina	800	408	1.16	5.7	3.6	580	90	23200	120
Ex. 3	γ-alumina	900	408	1.18	5.6	3.5	590	70	23600	100
Comp. Ex. 4	γ-alumina	700	408	1.16	5.8	3.5	580	1500	16300	5.8

Examples 4, 5 and Comparative Example 5:

The same testing equipment as in the preceding Example 1 was used, and  $\gamma$ -alumina was used. The particle diameter was 0.8 mm, and the same amount packed was employed.  $H_2$  and  $O_2$  as gases added were added to  $C_3F_8$ , diluted with an  $N_2$  gas. The amount of  $H_2$  was set such that the hydrogen atoms had an equal atomic ratio to the fluorine atoms of  $C_3F_8$ , and the amount of  $O_2$  was not less than equimolar relative to the amount of  $H_2$  introduced. In Examples 4 and 5, the temperature of the treating agent layer was 800°C and 900°C, respectively. In Comparative Example 5, the temperature was 700°C. The analysis of the respective components in the inlet gas and the outlet gas was made by gas chromatography.  $C_3F_8$  in the outlet gas was analyzed where necessary, and the amount of  $C_3F_8$  treated was determined based on the amount of the gas passed, when the removal rate of  $C_3F_8$  lowered to 95% or less.

The results are shown in Table 3 below. The concentrations of the respective components in the outlet gas are values at a  $C_3F_8$  removal rate of 95%.

The present method of treatment was found to exhibit high performance for  $C_3F_8$ .

Comparative Examples 6 to 10:

The same testing equipment and treating agents as used in Tables 1 and 2 were used. The amount packed and the particle diameter were the same, and  $O_2$  and  $H_2$  as gases added were mixed, in arbitrary proportions, with  $C_3F_8$ , diluted with an  $N_2$  gas.

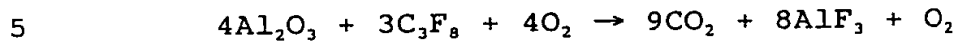
In Comparative Examples 6 to 8,  $\gamma$ -alumina was used. In Comparative Examples 9 and 10, H mordenite and H-ZSM-5 zeolite, which showed the next best performance after  $\gamma$ -alumina, were used. In Comparative Examples 6 and 7, the  
5 gases added were  $O_2$  alone and  $H_2$  alone, respectively. In Comparative Example 8, the amount of  $H_2$  added was in excess of that of  $O_2$ . In Comparative Examples 9 and 10, the amount of  $H_2$  added was set such that the H atomic weight was at an equal atomic ratio to the fluorine atomic weight  
10 of  $C_3F_8$ , and the amount of  $O_2$  added was not less than equimolar relative to the amount of  $H_2$  introduced.

The treating temperature was  $800^\circ C$ . The analysis of the respective components in the inlet gas and the outlet gas was made by gas chromatography.  $C_3F_8$  in the outlet gas  
15 was analyzed where necessary, and the amount of  $C_3F_8$  treated was determined based on the amount of the gas passed, when the removal rate of  $C_3F_8$  lowered to 95% or less.

The results are shown in Table 3 below. The  
20 concentrations of the respective components in the outlet gas are values at a  $C_3F_8$  removal rate of 95%.

Upon decomposition of  $C_3F_8$  with  $\gamma$ -alumina, the amounts treated were not large, when  $O_2$  was added alone,  $H_2$  was added alone, and  $H_2$  was added in an amount exceeding  
25 the amount of  $O_2$ . Even when  $H_2$  and  $O_2$  were mixed in the optimum ratio, the treating performance of H-type zeolites, such as H mordenite and H-ZSM-5 zeolite, other than  $\gamma$ -alumina was low.

In Comparative Example 6,  $\gamma$ -alumina changes into  $\text{AlF}_3$  according to the following reaction scheme, resulting in its deterioration:



When  $\gamma$ -alumina deteriorates, its catalytic activity declines and its life shortens.

10           On the other hand, when  $\text{H}_2$  is added such that its atomic weight is not less than the fluorine atomic weight of  $\text{C}_3\text{F}_8$ , the fluorine atoms in  $\text{C}_3\text{F}_8$  become  $\text{HF}$ . Thus, no  $\text{AlF}_3$  forms, and there is no decline in the catalytic activity of  $\gamma$ -alumina.

Table 3

	Treating agent	Treating agent layer temp. (°C)	Total gas inflow (sccm)	Concentrations in inlet gas			Concentrations in outlet gas			Amount of C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> treated (l/l)
				C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> (%)	C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> (ppm)	CO (ppm)	CO <sub>2</sub> (ppm)	
Ex. 4	γ-alumina	800	408	1.14	5.6	4.6	570	90	34100	110
Ex. 5	γ-alumina	900	408	1.15	5.6	4.6	580	65	34300	95
Comp. Ex. 5	γ-alumina	700	408	1.14	5.7	4.6	270	2600	23700	5.0
Comp. Ex. 6	γ-alumina	800	408	1.14	5.6	0	570	180	26100	6.4
Comp. Ex. 7	γ-alumina	800	408	1.15	0	7.5	580	11500	11000	7.0
Comp. Ex. 8	γ-alumina	800	408	1.14	3.8	7.6	570	11000	13500	11
Comp. Ex. 9	H mordenite	800	408	1.15	5.6	4.6	580	20000	15000	6.5
Comp. Ex. 10	H-ZSM-5 zeolite	800	408	1.14	5.6	4.6	570	1500	13500	4.3

Examples 6, 7 and Comparative Example 11:

The same testing equipment as in Example 1 was used. The particle diameter of  $\gamma$ -alumina was 0.8 mm, and the same amount packed was employed.  $H_2$  and  $O_2$  as gases added were  
5 added to  $CF_4$  diluted with an  $N_2$  gas. The amount of  $H_2$  added was such that the H atoms was at an equal atomic ratio to the F atoms of  $CF_4$ , and the amount of  $O_2$  gas added was not less than equimolar relative to the amount of  $H_2$  gas. In Examples 6 and 7, the temperature of the treating agent  
10 layer was 800°C and 900°C, respectively. In Comparative Example 11, the temperature was 700°C. The analysis of the respective components in the inlet gas and the outlet gas was made by gas chromatography.  $CF_4$  in the outlet gas was analyzed where necessary, and the amount of  $CF_4$  treated was  
15 determined based on the amount of the gas passed, when the removal rate of  $CF_4$  lowered to 95% or less.

The results are shown in Table 4 below. The concentrations of the respective components in the outlet gas are values at a  $CF_4$  removal rate of 95%.

20 The present method of treatment was found to exhibit high performance for  $CF_4$ .

Comparative Examples 12 to 16:

The same testing equipment and treating agents as used in Tables 1 and 2 were used. The amount packed and  
25 the particle diameter were the same, and  $O_2$  gas and  $H_2$  gas in arbitrary proportions were mixed with  $CF_4$  diluted with an  $N_2$  gas.

In Comparative Examples 12 to 14,  $\gamma$ -alumina was used.

In Comparative Examples 15 and 16, H mordenite and H-ZSM-5 zeolite, which showed the next best performance after  $\gamma$ -alumina, were used. In Comparative Examples 12 and 13, the gases added were  $O_2$  alone and  $H_2$  alone, respectively. In  
5 Comparative Example 14, the amount of  $H_2$  added was in excess of that of  $O_2$ . In Comparative Examples 15 and 16, the amount of  $H_2$  added was set such that the H atomic weight was at an equal atomic ratio to the fluorine atomic weight of  $CF_4$ , and the amount of  $O_2$  gas added was not less  
10 than equimolar relative to the amount of  $H_2$  gas introduced.

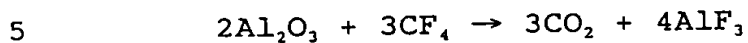
The treating temperature was  $800^\circ C$ . The analysis of the respective components in the inlet gas and the outlet gas was made by gas chromatography.  $CF_4$  in the outlet gas was analyzed where necessary, and the amount of  $CF_4$  treated  
15 was determined based on the amount of the gas passed, when the removal rate of  $CF_4$  lowered to 95% or less.

The results are shown in Table 4 below. The concentrations of the respective components in the outlet gas are values at a  $CF_4$  removal rate of 95%.

20 Upon decomposition of  $CF_4$  with  $\gamma$ -alumina, the amounts treated were not large, when the gas added was  $O_2$  alone (Comparative Example 12),  $H_2$  alone (Comparative Example 13), and  $H_2$  added in excess of  $O_2$  (Comparative Example 14). Even when  $H_2$  and  $O_2$  added were mixed in the  
25 optimum ratio, the treating performance of H-type zeolites, such as H mordenite (Comparative Example 15) and H-ZSM-5 zeolite (Comparative Example 16), other than  $\gamma$ -alumina, was low.



In Comparative Example 12,  $\gamma$ -alumina changes into  $\text{AlF}_3$  according to the following reaction scheme, and deteriorates:



When  $\gamma$ -alumina deteriorates, its catalytic activity declines and its life shortens.

On the other hand, when  $\text{H}_2$  is added in such an amount as to be not less than the amount of the fluorine atoms of  $\text{CF}_4$ , the fluorine atoms in  $\text{CF}_4$  are converted to  $\text{HF}$ . Thus, no  $\text{AlF}_3$  forms, and there is no decline in the catalytic activity of  $\gamma$ -alumina.

10

Table 4

	Treating agent	Treating agent layer temp. (°C)	Total gas inflow (sccm)	Concentrations in inlet gas				Concentrations in outlet gas			Amount of CF <sub>4</sub> treated (l/l)
				CF <sub>4</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> (%)		CF <sub>4</sub> (ppm)	O <sub>2</sub> (ppm)	CO <sub>2</sub> (ppm)	
Ex. 6	γ-alumina	800	408	1.02	3.0	2.1		510	5	9690	52
Ex. 7	γ-alumina	900	408	1.01	3.0	2.1		510	5	9590	47
Comp. Ex. 11	γ-alumina	700	408	1.02	3.0	2.1		510	1000	8690	3.9
Comp. Ex. 12	γ-alumina	800	408	1.02	3.0	0		510	100	9590	4.5
Comp. Ex. 13	γ-alumina	800	408	1.03	0	4.2		500	4900	4900	4.9
Comp. Ex. 14	γ-alumina	800	408	1.02	3.0	4.2		500	4700	4900	5.8
Comp. Ex. 15	H mordenite	800	408	1.02	3.0	2.1		510	5100	4600	2.1
Comp. Ex. 16	H-ZSM-5 zeolite	800	408	1.03	3.0	2.1		510	1000	8700	1.7

Example 8:

Test for treatment of  $\text{CF}_4$  was conducted using Neobead GB-08 (a product of Mizusawa Kagaku, principal component:  $\gamma$ -alumina) as  $\gamma$ -alumina.

5           The same testing equipment as in Example 1 was used, and  $\text{CF}_4$ ,  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  gases were passed under the conditions described below. The outlet gas was analyzed where necessary, to investigate the treating performance of  $\text{CF}_4$ . The experimental conditions are shown below.

10           A nitrogen gas containing  $\text{CF}_4$ ,  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  of the concentrations shown below was continuously passed for 1 to 2 hours. Then, a nitrogen gas containing  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  of the concentrations shown below was introduced for about 1 hour to discharge F remaining in the treating agent as HF. Then,  
15           a nitrogen gas containing  $\text{CF}_4$ ,  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  of the concentrations shown below was continuously passed again for 1 to 2 hours. This cycle was repeated.

<Experimental Conditions>

① Inflow concentrations:

20            $\text{CF}_4$        1%  
              $\text{H}_2$        3.0%  
              $\text{O}_2$        5.7%

The amount of  $\text{H}_2$  introduced was equivalent (2%) to the amount of F in  $\text{CF}_4$ , and  $\text{O}_2$  was in excess of  $\text{H}_2$ .

25           ② Total gas flow rate: 408 sccm

             ③ Amount packed: 49 ml (25 mm $\phi$   $\times$  100 mmh)

             ④ SV: 500 hr $^{-1}$  (corresponding to 125 L/min for a 15L column)

⑤ Treating agent: Neobead GB-08 (a product of Mizusawa Kagaku, principal component:  $\gamma$ -alumina)

⑥ Heater control temperature: 900°C

<Test Results>

5           The results are shown in Table 5. The following facts were demonstrated thereby:

①  $\text{CF}_4$  could be decomposed and removed at a rate of 100% during the period of 380 min.

② Then, the removal rate gradually declined, but a  
10 removal rate of 80% was obtained after a lapse of 720 min.

③  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2$ , and  $\text{SiF}_4$  were present as by-product gases. The amounts of  $\text{CO}$  and  $\text{H}_2$  were in the several ppm range.

④  $\text{CO}_2$  was formed in an amount nearly equivalent to that of  
15 the carbon atoms of  $\text{CF}_4$ , so that  $\text{CF}_4$  was completely decomposed.

Table 5 Results of CF<sub>4</sub> Treatment Test

Treating Time (min)	Outlet gas								Removal rate of CF <sub>4</sub> (%)
	CF <sub>4</sub> (ppm)	CO (ppm)	CO <sub>2</sub> (%)	HF (ppm)	H <sub>2</sub> (ppm)	O <sub>2</sub> (%)	total-F (mg/m <sup>3</sup> )	total-Si (mg/m <sup>3</sup> )	
0~5	<1	<2	1.03	<1	<2	4.3	<1	<1	100
5~10	<1	<2	0.91	<1	<2	4.4	<1	<1	100
10~15	<1	<2	1.01	<1	<2	4.3	<1	<1	100
15~20	<1	<2	1.02	<1	<2	4.3	<1	<1	100
20~25	<1	<2	0.99	<1	<2	4.3	<1	<1	100
25~30	<1	<2	1.02	<1	<2	4.5	<1	<1	100
30~35	<1	<2	1.04	<1	<2	4.3	<1	<1	100
35~40	<1	<2	1.02	<1	<2	4.4	<1	<1	100
40~45	<1	<2	1.00	<1	<2	4.3	<1	<1	100
45~50	<1	<2	1.06	<1	<2	4.3	<1	<1	100
50~55	<1	<2	1.11	<1	<2	4.3	14	15	100
55~60	<1	<2	1.00	2	<2	4.4	16	9.8	100
60~65	<1	<2	1.01	5400	<2	4.3	180	150	100
65~70	<1	<2	1.01	5400	<2	4.3	1820	500	100
70~80	<1	<2	0.99	5400	<2	4.3	890	290	100
80~90	<1	<2	1.00	5400	<2	4.2	1100	320	100
90~100	<1	<2	0.99	5400	<2	4.2	2140	490	100
100~110	<1	<2	1.02	5400	37	4.2	1350	500	100
110~120	<1	<2	1.00	5400	63	4.2	1320	470	100
120~130	<1	<2	1.02	150	4.0	4.0	590	190	100
130~140	<1	<2	1.07	140	4.9	4.2	560	190	100
140~150	<1	<2	1.07	450	4.2	4.2	1560	550	100
150~160	<1	<2	1.10	2100	4.1	4.2	8760	2240	100
160~170	<1	<2	1.07	2600	4.0	4.2	11700	3180	100
170~180	<1	<2	1.10	3500	3.6	4.3	13000	3860	100
180~190	<1	5	1.07	3500	4.1	4.1	13700	3460	100
190~200	<1	5	1.05	2600	4.0	4.4	13600	3330	100
200~210	<1	2	1.09	2600	4.3	4.2	12300	3430	100
210~220	<1	10	1.08	5400	5.5	4.2	12300	3250	100
220~230	<1	5	1.02	2100	21	4.3	13000	3220	100
230~240	<1	8	1.03	5400	3.4	4.3	13300	3570	100
250~260	<1	<2	1.00	3500	6.4	3.9	2160	780	100
270~280	<1	<2	0.99	10400	7.8	4.1	9920	2330	100
290~300	<1	5	1.02	10400	6.5	4.0	12500	3270	100
310~320	<1	5	1.06	3500	7.1	4.2	2690	1770	100
330~340	<1	5	1.04	10400	6.4	4.1	2610	1700	100
350~360	<1	5	1.04	10400	6.1	4.1	29800	7850	100
370~380	<1	<2	1.07	5000	5.1	3.9	1120	610	100
410~420	4.1	6	1.06	800	3.8	3.8	1570	960	99.96
470~480	54	5	1.04	950	4.2	4.0	64400	30000	99.46
490~500	160	<2	0.90	3500	<2	4.4	1730	1230	98.4
530~540	390	5	0.99	3500	2.2	4.2	10900	3850	96.1
590~600	590	5	0.94	5200	5.2	4.3	27000	9890	94.1
610~620	1020	3	0.97	10400	2.1	3.9	14100	3810	89.8
650~660	1570	3	0.92	10400	83	4.0	2080	1830	84.3
710~720	2110	3	0.90	10400	93	4.0	2270	840	78.9

According to the present invention, a fluorine-containing compound in an exhaust gas can be decomposed at a high decomposition rate. Furthermore, treatment can be performed for a long time, without generation of a large amount of CO which is hazardous and difficult to treat.

## CLAIMS

1. A method for decomposing a fluorine-containing compound in an exhaust gas by contacting the exhaust gas containing the fluorine-containing compound with aluminum oxide at a high temperature enough to decompose the fluorine-containing compound.
2. The method of claim 1, wherein the contacting step is performed in the presence of such a necessary or larger number of moles of a hydrogen gas ( $H_2$ ) that the fluorine atoms in the fluorine-containing compound become HF.
3. The method of claim 1, wherein the contacting step is performed in the presence of 1.5 or more times as many as such a necessary number of moles of a hydrogen gas ( $H_2$ ) that the fluorine atoms in the fluorine-containing compound become HF.
4. The method of claim 2, wherein the contacting step is performed in the presence of an oxygen gas whose amount is not less than the number of moles of the hydrogen gas.
5. The method of claim 2, wherein the fluorine-containing compound contains a carbon atom, a sulfur atom, or a nitrogen atom, and the contacting step is performed in the presence of such a necessary or larger number of moles of an oxygen gas ( $O_2$ ) that the carbon atom becomes  $CO_2$ , the sulfur atom becomes  $SO_2$ , or the nitrogen atom becomes  $NO_2$ .
6. The method of claim 1, wherein the aluminum oxide includes  $\gamma$ -alumina.
7. The method of claim 1, wherein the aluminum oxide is particulate.

8. The method of claim 1, wherein the high temperature is in a temperature range of about 800°C to about 900°C.
9. The method of claim 1, wherein the fluorine-containing compound includes  $C_2F_6$ ,  $C_3F_8$ ,  $CF_4$ ,  $CHF_3$ ,  $SF_6$  or  $NF_3$ .
10. The method of claim 1, wherein the exhaust gas has been discharged from a semiconductor device manufacturing apparatus.
11. The method of claim 1, wherein a catalytic poison to the aluminum oxide is removed from the exhaust gas, and then the contacting step is performed.
12. The method of claim 1, wherein  $SiF_4$  is removed from the exhaust gas, and then the contacting step is performed.
13. The method of claim 1, further including a step of removing an acidic gas after the contacting step.
14. The method of claim 13, wherein the acidic gas is removed using water.
15. An apparatus for treating an exhaust gas containing a fluorine-containing compound, including a vessel for accommodating aluminum oxide, and a passage for passing the exhaust gas containing the fluorine-containing compound into the vessel.
16. The apparatus of claim 15, further including a heater capable of heating the aluminum oxide to a high temperature enough to decompose the fluorine-containing compound.
17. The apparatus of claim 15, further including a feeder for feeding such a necessary or larger number of moles of a hydrogen gas ( $H_2$ ) that the fluorine atoms in the



fluorine-containing compound become HF.

18. The apparatus of claim 15, further including a feeder for feeding an oxidizing agent.

19. The apparatus of claim 15, wherein the fluorine-containing compound contains a carbon atom, a sulfur atom, or a nitrogen atom, and there is further included a feeder for feeding such a necessary or larger number of moles of  $O_2$  that the carbon atom becomes  $CO_2$ , the sulfur atom becomes  $SO_2$ , or the nitrogen atom becomes  $NO_2$ .

20. The apparatus of claim 15, wherein the aluminum oxide includes  $\gamma$ -alumina.

21. The apparatus of claim 15, wherein the aluminum oxide is particulate.

22. The apparatus of claim 15, wherein the passage is connected to an outlet of a semiconductor device manufacturing apparatus.

23. The apparatus of claim 15, wherein the vessel is a packed column.

24. The apparatus of claim 15, wherein a pretreatment apparatus for removing a catalytic poison to the aluminum oxide from the exhaust gas is further present upstream from the vessel.

25. The apparatus of claim 15, wherein a pretreatment apparatus for removing  $SiF_4$  from the exhaust gas is further present upstream from the vessel.

26. The apparatus of claim 15, wherein a posttreatment apparatus for removing an acidic gas is present downstream from the vessel.

27. The apparatus of claim 26, wherein the posttreatment apparatus removes the acidic gas by use of water.

28. A method for producing a semiconductor device, including the steps of:

etching a precursor of the semiconductor device with an etching gas containing a fluorine-containing compound or a plasma thereof in a chamber;

discharging an exhaust gas containing a fluorine-containing compound from the chamber; and

contacting the exhaust gas with aluminum oxide at a high temperature enough to decompose the fluorine-containing compound, thereby decomposing the fluorine-containing compound in the exhaust gas.

29. The method of claim 28, wherein the contacting step is performed in the presence of such a necessary or larger number of moles of a hydrogen gas ( $H_2$ ) that the fluorine atoms in the fluorine-containing compound become HF.

30. A method for producing a semiconductor device, including the steps of:

forming a thin film in a chamber of a chemical vapor deposition apparatus by chemical vapor deposition of a thin film-forming gas on a precursor of the semiconductor device;

withdrawing the resulting semiconductor device from the chamber;

cleaning the chamber of the chemical vapor deposition apparatus with a cleaning gas containing a fluorine-containing compound; and

contacting an exhaust gas containing a fluorine-containing compound from the cleaning step with aluminum oxide at a high temperature enough to decompose the fluorine-containing compound, thereby decomposing the fluorine-containing compound in the exhaust gas.

31. The method of claim 30, wherein the contacting step is performed in the presence of such a necessary or larger number of moles of a hydrogen gas ( $H_2$ ) that the fluorine atoms in the fluorine-containing compound become HF.

# ABSTRACT

A method and an apparatus for decomposing a  
fluorine-containing compound by contacting an exhaust gas 1  
containing a fluorine-containing compound, such as  $C_2F_6$ ,  
5 with aluminum oxide 3, such as  $\gamma$ -alumina, which has been  
heated to a high temperature of, for example,  $800^\circ C$  to  
 $900^\circ C$ . There may be such a necessary or larger number of  
moles of  $H_2$  that the fluorine atoms in the fluorine-  
containing compound become HF. The method and apparatus  
10 have a high decomposition rate of a fluorine-containing  
compound, have a long life, and involve minimal occurrence  
of CO.

FIG. 1

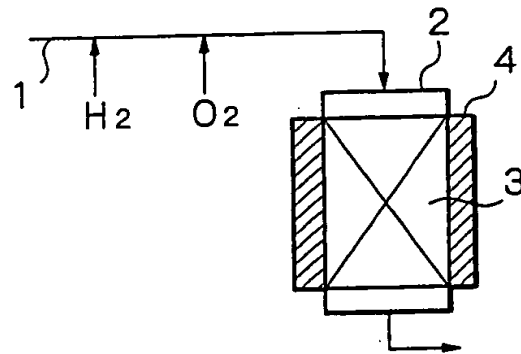


FIG. 2

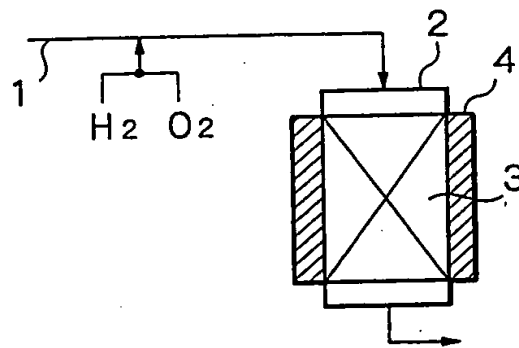


FIG. 3

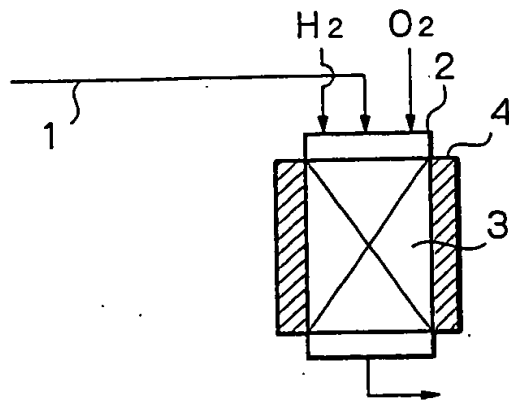


FIG. 4

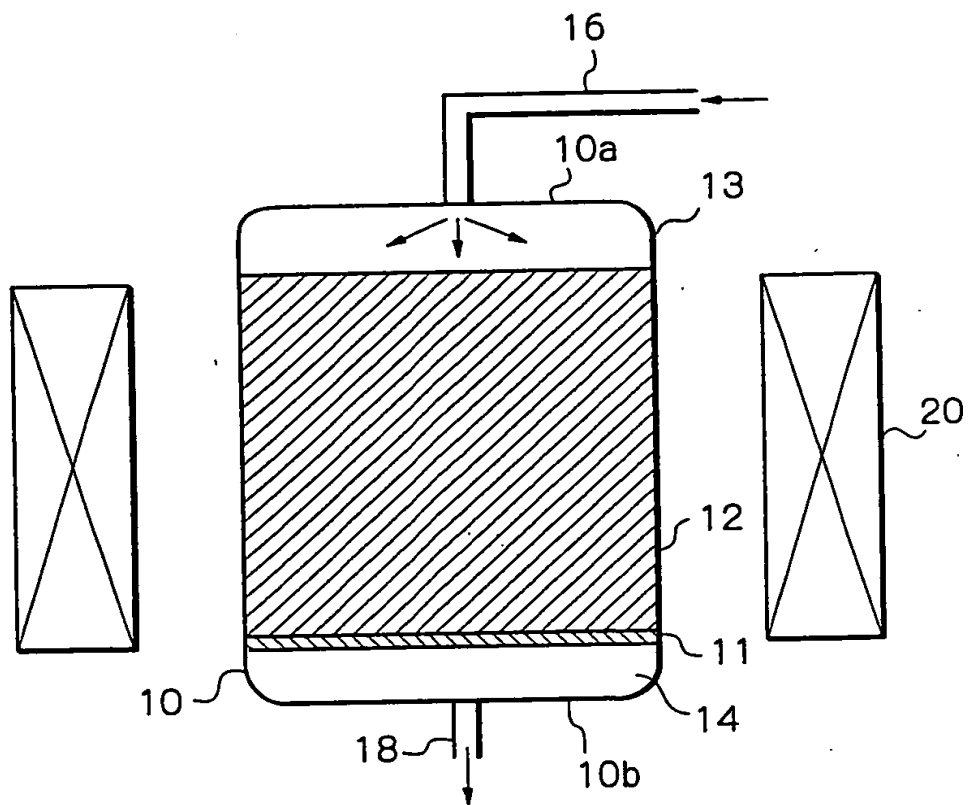


FIG. 5

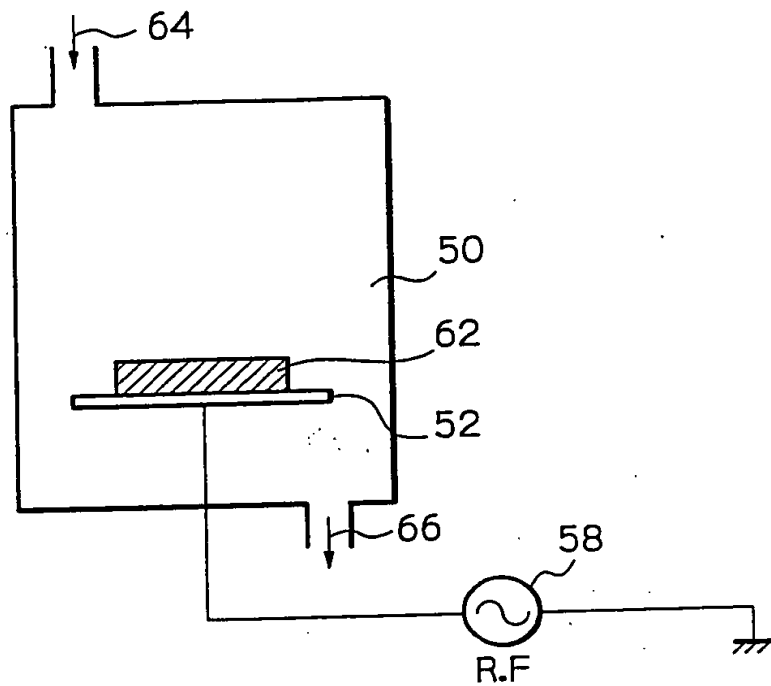


FIG. 6

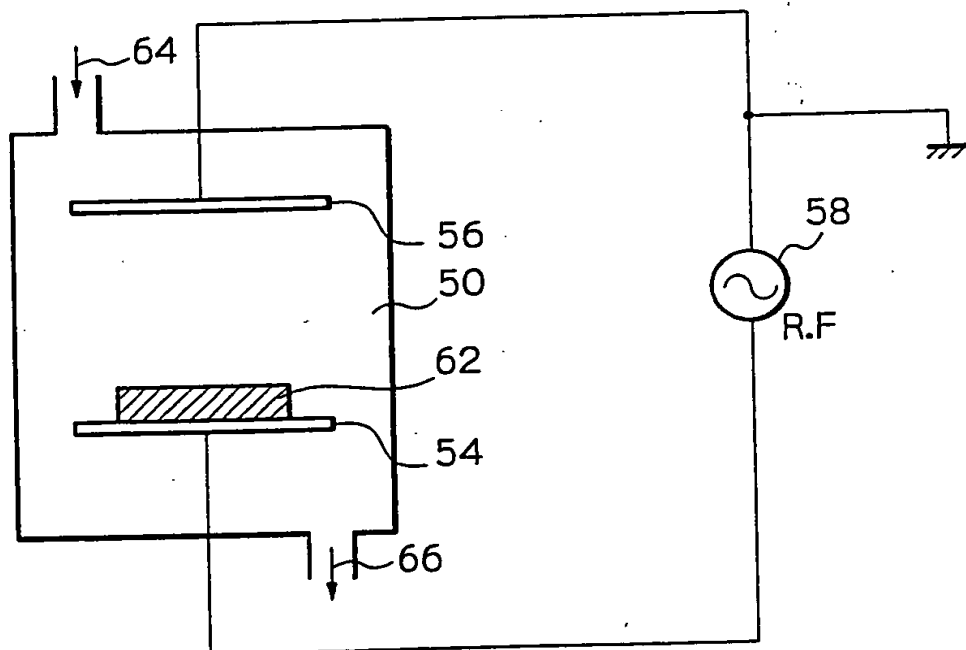


FIG. 7

